

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXI

ZESZYT 6

1970

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz
Doc. dr HALINA CHEĆCIŃSKA

Skarbnik
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu
Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Dr MIROSŁAWA JASTRZĘBSKA
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Doc. dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)
Prof. dr IGNACY ADAMCZEWSKI (*Gdańsk*)
Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI (*Gliwice*)
Doc. dr DANUTA KUNISZ (*Kraków*)
Prof. dr MIECZYŚLAW SUBOTOWICZ (*Lublin*)
Prof. dr MARIAN KRYSZEWSKI (*Łódź*)
Dr MIECZYŚLAW PIRÓG (*Opole*)
Doc. dr ANTONI ŚLIWIŃSKI (*Poznań*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr STANISŁAW PRUSKI (*Toruń*)
Doc. dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)
Doc. dr MIRON GAJ (*Wrocław*)

P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O F I Z Y C Z N E

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXI, ZESZYT 6

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1970

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Jan Weysenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weysenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: Kraków, Reymonta 4
tel. 363-80, wewn. 442

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2326 + 99 egz. Ark. wyd. 4,5. Ark. druk. 4,5
Papier ilustr. kl. III. 70 × 100, 90 g.
Oddano do składania w sierpniu 1970
Podpisano do druku w grudniu 1970
Druk ukończono w grudniu 1970

Zam. 668/70. D-19. Cena zł 15.—

Bogumiła Polacka

Instytut Fizyki
Uniwersytet Gdański
Gdańsk

Fluorescencja ekscimerowa roztworów

Excimer Fluorescence of Solutions

1. Wstęp

Termin ekscimer jest skrótem od excited dimer i został zaproponowany przez Stevensa [1] jako określenie szczególnego rodzaju kompleksu molekularnego, którego utworzenie jest wynikiem oddziaływania dwu drobin tego samego rodzaju, gdy jedna z drobin jest w stanie podstawowym, druga w stanie wzbudzonym. Przy czym ekscimer, w odróżnieniu od tzw. dimeru fluoryzującego, który tworzy trwały układ w stanie podstawowym, rozpada się po akcie emisji.

Termin „ekscimer“ określa zazwyczaj kompleks złożony z dwu drobin, chociaż niewykluczone jest tworzenie się asocjatyw złożonych z wielu identycznych drobin.

Koncepcję tworzenia się wzbudzonego dimeru wysunęli pierwsi Förster i Kasper [2] jako wyjaśnienie zaobserwowanego przez nich długofalowego pasma emisji, pojawiającego się ze wzrostem stężenia roztworu pirenu w heptanie. Pasma to charakteryzuje się brakiem struktury oscylacyjnej i jest przesunięte o około 700 Å (6000 cm^{-1}) w kierunku fal dłuższych w stosunku do normalnego, posiadającego strukturę oscylacyjną pasma fluorescencji drobin pirenu. Przy tym charakterystyczne jest to, że stężeniowej zmianie widm fluorescencji nie towarzyszy zmiana stężeniowa widma absorpcji. Niezmienniczość widma absorpcji przy zmianie stężenia roztworu oraz brak struktury oscylacyjnej w widmie emisji ekscimeru świadczy o tym, że kompleks ten nie tworzy stabilnego układu w stanie podstawowym.

Obecnie znana jest zdolność do tworzenia się ekscimerów dla całego szeregu związków fluoryzujących, przy czym najliczniej reprezentowane są policykliczne węglowodory i ich pochodne. Poza tym fluorescencję ekscimerową obserwuje się zarówno w roztworach, czystych cieczach, kryształach, jak i w gazach jedno-

atomowych [3]. A zatem zdolność do tworzenia się excimeru jest regułą, a nie, jak początkowo sądzono, wyjątkiem.

Pomiary czasu życia fluorescencji excimeru wskazują, że stan wzbudzony excimeru jest stanem singletowym ($^1D^x$). Na możliwość istnienia stanu trypletowego excimeru ($^3D^x$) wskazuje praca [4]. Autorzy tej pracy identyfikują obserwowane pasma emisji halogenków benzenu jako fosforescencję excimerów. Pośrednie informacje o możliwości istnienia stanu kwintetowego excimeru ($^5D^x$) zostały uzyskane w pracy [5] na podstawie badań fluorescencji opóźnionej excimerów.

Dotychczasowe prace dotyczące badań excimerów w roztworach i czystych cieczach można zasadniczo podzielić na następujące grupy:

1. Prace teoretyczne poświęcone opracowaniu modelu teoretycznego opisującego procesy: tworzenia się i emisji excimeru.
2. Badanie kinetyki reakcji procesu asocjacji w stanie wzbudzonym.
3. Wyznaczanie parametrów termodynamicznych określających proces asocjacji w stanie wzbudzonym.
4. Badanie procesu przekazywania energii poprzez badanie fluorescencji excimerowej.

W artykule tym zostaną omówione krótko wymienione wyżej kierunki badań fluorescencji excimerowej w roztworach i cieczach.

Ponieważ w artykule [6] zostały omówione obszernie oddziaływania międzydrobinowe w stanach wzbudzonych odpowiedzialne za tworzenie się kompleksów molekularnych, w szczególności excimerów, ograniczymy się tutaj do podania krótkiego zarysu koncepcji opisujących procesy tworzenia się i emisji excimeru.

2. Teoretyczny model excimeru

2.1. Z porównania rozważań teoretycznych z doświadczeniem wynika, że poprawny opis utworzenia i emisji excimeru daje tzw. oddziaływanie konfiguracyjne pomiędzy stanami ekscytonowymi (E) a stanami „charge resonanse” (CR). Funkcje falowe kompleksu złożonego najogólniej z dwu różnych drobin A i B są wówczas kombinacją liniową funkcji stanów ekscytonowych i stanów CT (charge transfer) typu:

$$a(A^x B) + b(AB^x) + c(A^+ C^-) + d(A^- B^+),$$

gdzie: ($A^x B$) i (AB^x) funkcje stanów ekscytonowych, a ($A^+ B^-$) i ($A^- B^+$) funkcje stanów CT (dla jednakowych drobin CR).

Udział stanów E lub CT jest określony wielkością współczynników a , b , c , d .

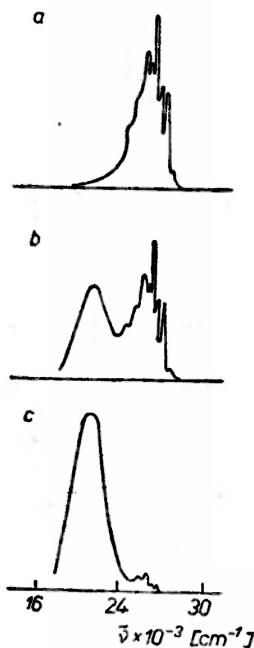
2.2. Koncepcję stanów ekscytonowych excimeru podał Förster [7]. Ideę Förstera dotyczącą powstawania emisji excimeru można zilustrować za pomocą schematu przedstawionego na rysunku 2. Schemat ten jest oparty na następujących założeniach:

a) Najniższym wzbudzonym stanem singletowym S_1 monomeru powinien być stan typu L_b , który charakteryzuje się tym, że przejście z tego stanu do

stanu podstawowego S_0 jest bardzo mało prawdopodobne. Warunkuje to długi czas życia drobin w stanie $S_1(L_b)$, co z kolei przy dużym stężeniu umożliwia utworzenie się ekscimeru.

b) Ponad stanem $S_1(L_b)$ powinien być położony blisko stan S_2 typu L_a charakteryzujący się dużym prawdopodobieństwem przejścia do stanu podstawowego.

W wyniku oddziaływania rezonansowego między drobiną wzbudzoną a niewzbudzoną następuje rozszczepienie poziomów L_a i L_b . Przy czym, proporcjonalnie do prawdopodobieństwa przejścia, rozszczepienie jest większe dla stanu



Rys. 1. Stężeniowa zmiana widm fluorescencji pirenu w heptanie. *a* — 10^{-4} M, *b* — 10^{-3} M, *c* — 10^{-2} M wg pracy [6]

L_a niż dla L_b . Według tej koncepcji za fluorescencję ekscimerową jest odpowiedzialne przejście z podpoziomu $S_2^-(L_a)$ (rys. 2) do stanu podstawowego.

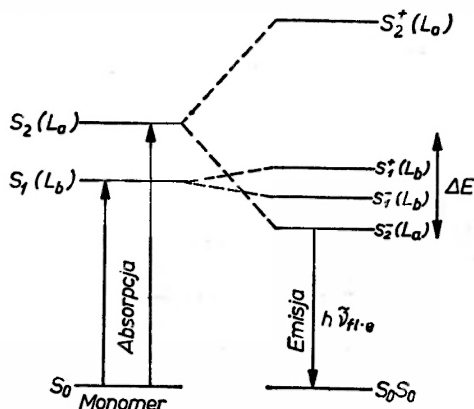
Jeśli rozważymy oddziaływanie dwu jednakowych drobin „1” i „2” oraz oznaczymy funkcje falowe tych drobin dla stanu podstawowego ψ_1^0 i ψ_2^0 , a dla stanu wzbudzonego odpowiednio przez ψ_1^x i ψ_2^x , to funkcja falowa stanu wzbudzonego ekscimeru jest określona przez kombinację liniową tych funkcji w postaci:

$$\psi_1^0 \psi_2^x \pm \psi_1^x \psi_2^0.$$

Z założeń koncepcji Förstera wynika, że nie powinno się obserwować fluorescencji ekscimerowej dla drobin, dla których singletowy poziom energetyczny 1L_b leży wyżej niż 1L_a , tzn. gdy $E({}^1L_b) > E({}^1L_a)$ lub gdy nawet $E({}^1L_a) > E({}^1L_b)$; ale 1L_a leży bardzo wysoko ponad 1L_b i ma mały moment przejścia. Wnioski

te nie zostały potwierdzone doświadczalnie. Dla wielu drobin, np. perylenu, fenantrenu warunki te są spełnione, a mimo to obserwuje się dla nich fluorescencję ekscimerową [8, 9].

2.3. Koncepcja stanów CR opiera się na fakcie, że ekscimer jest szczególnym przypadkiem kompleksu molekularnego powstającego w stanie wzbudzonym. Możliwy jest wówczas udział w procesie tworzenia kompleksu stanu z prze-



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie idei Förstera utworzenia ekscimeru

noszeniem ładunku charge transfer (CT), który dla identycznych drobin nazywa się stanem CR. Funkcja falowa opisująca stan CR kompleksu jest określana przez wyrażenie

$$\psi_1^+ \psi_2^- \pm \psi_1^- \psi_2^+ .$$

Stany CR i stany ekscytonowe są w zasadzie bardzo podobne i doświadczalnie praktycznie nierozróżnialne. Teoretycznie obliczona energia stanu CR jest około 1–2 eV większa od energii odpowiadającej maksimum widma fluorescencji ekscimeru [6].

3. Kinetyka reakcji

3.1. Podział energii wzbudzenia elektronowego w roztworze zachodzi zgodnie ze schematem reakcji podanym w tabelce (według pracy [10]).

L.p.	Proces	Opis procesu	Stała szybkości procesu [s ⁻¹]
1.	${}^1M^* \rightarrow {}^1M + h\nu_M$	fluorescencja monomeru ${}^1M^*$	k_{FM}
2.	${}^1M^* \rightarrow {}^1M$	gaszenie wewnętrzne fluorescencji monomeru ${}^1M^*$	k_{IM}
3.	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1D^*$	utworzenie ekscimeru	$k_{DM} \cdot C$
4.	${}^1D^* \rightarrow 2{}^1M + h\nu_D$	fluorescencja ekscimeru ${}^1D^*$	k_{FD}
5.	${}^1D^* \rightarrow 2{}^1M$	gaszenie wewnętrzne fluorescencji ekscimeru ${}^1D^*$	k_{ID}
6.	${}^1D^* \rightarrow {}^1M^* + {}^1M$	dysocjacja ekscimeru ${}^1D^*$	k_{MD}

gdzie M i D oznaczają odpowiednio molekuly monomeru i dimeru w stanie podstawowym, a M^x i D^x te same molekuly w stanie wzbudzonym, c oznacza stężenie roztworu w molach/litr. W celu uproszczenia równań opisujących kinetykę reakcji stałe szybkości poszczególnych reakcji można pogrupować w następujący sposób [10]:

$$k_M = k_{FM} + k_{IM}, \quad X = k_{FM} + k_{IM} + k_{DM}c \quad \text{dla molekuly monomeru,}$$

oraz

$$k_D = k_{FD} + k_{ID}, \quad Y = k_{FD} + k_{ID} + k_{MD} \quad \text{dla molekuly dimeru.}$$

W celu uzyskania równań opisujących proces wzbudzenia roztworu, rozważmy wzbudzenie światłem impulsowym, który to impuls w chwili $t = 0$ wytwarza (M^x) wzbudzonych molekuly monomeru [10]. Po czasie t mamy (M^x) i (D^x) wzbudzonych molekuly monomeru i dimeru, przy czym zakładamy, że (D^x) = 0 dla $t = 0$. Szybkości zmian (M^x) i (D^x) w czasie są opisane następującymi równaniami:

$$\frac{d[M^x]}{dt} = -X[M^x] + k_{MD}[D^x], \quad (1)$$

$$\frac{d[D^x]}{dt} = -Y[D^x] + k_{DM}c[M^x]. \quad (2)$$

Po rozwiązaniu tych równań i uwzględnieniu warunków początkowych dla $t = 0$, uzyskujemy:

$$[M^x] = \frac{[M^x]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \{(\lambda_2 - X)e^{-\lambda_1 t} + (X - \lambda_1)e^{-\lambda_2 t}\}, \quad (3)$$

$$[D^x] = \frac{[M^x]_0 k_{DM} \cdot c}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (4)$$

gdzie:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}[X + Y \mp \sqrt{(Y - X)^2 + 4k_{DM}k_{MD} \cdot c}]. \quad (5)$$

A zatem, natężenie kwantowe fluorescencji monomeru $i_M(t)$ (liczone na 1 molekulę wzбудzoną w warunkach początkowych) wyraża się następująco:

$$i_M(t) = k_{FM} \frac{[M^x]}{[M^x]_0} = k_{FM} \frac{\lambda_2 - X}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} + A e^{-\lambda_2 t}), \quad (6)$$

gdzie:

$$A = \frac{X - \lambda_1}{\lambda_2 - X}. \quad (7)$$

Analogicznie można wyrazić natężenie kwantowe fluorescencji ekscimeru (przypadające na jedną molekulę wzbudzoną w warunkach początkowych) $i_D(t)$

$$i_D(t) = k_{FD} \frac{[D^x]}{[M^x]_0} = \frac{k_{FD} k_{DM} c}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (8)$$

Całkowita wydajność kwantowa fluorescencji monomeru jest opisana wzorem Sterna-Volmera

$$I_M = \int_0^{\infty} i_M(t) dt = \frac{k_{FM} k_M}{1 + c/c_h} = \frac{q_M}{1 + c/c_h}, \quad (9)$$

gdzie:

$$I_M = q_M = \frac{k_{FM}}{k_M} \quad \text{dla} \quad c = 0$$

a $c_h = \frac{k_M Y}{k_{DM} k_D}$ jest stężeniem połówkowym, dla którego

$$I_M = \frac{1}{2} q_M. \quad (10)$$

Całkowita wydajność kwantowa fluorescencji ekscimeru jest określona przez:

$$I_D = \int_0^{\infty} i_D(t) dt = \frac{k_{FD} k_D}{1 + c_h/c} = \frac{q_D}{1 + c_h/c}, \quad (11)$$

gdzie:

$$I_D = q_D = \frac{k_{FD}}{k_D}, \quad \text{przy} \quad c = \infty \quad \text{i} \quad I_D = \frac{1}{2} q_D \quad \text{przy} \quad c = c_h.$$

Z wyrażen na I_D i I_M można określić tzw. molarną wydajność kwantową fluorescencji ekscimeru w stosunku do fluorescencji monomeru „ K ”

$$K = \frac{1}{c} \frac{I_D}{I_M} = \frac{q_D}{q_M} \frac{1}{c_h} = \frac{k_{FD} k_{DM}}{k_{FM} (k_D + k_{MD})}. \quad (12)$$

Stałe szybkości reakcji mogą być określane z pomiarów stałych zaniku fluorescencji λ_1 i λ_2 dla różnych stężeń roztworu. Korzysta się wówczas z wyrażenia określającego $\lambda_{1,2}$, które daje:

$$1. \text{ dla } c = 0 \quad \lambda_1 = k_M, \quad \lambda_2 = k_D + k_{MD}, \quad (13a)$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial c} = k_{DM} \left(1 - \frac{k_{DM}}{k_D + k_{MD} - k_M} \right), \quad (13b)$$

$$\frac{\partial \lambda_2}{\partial c} = k_{DM} \frac{k_{MD}}{k_D + k_{MD} - k_M}. \quad (13c)$$

2. dla $c \rightarrow \infty$

$$\lambda_1 = k_D, \quad \lambda_2 = k_M + k_{MD} + k_{DM} c, \quad (14a)$$

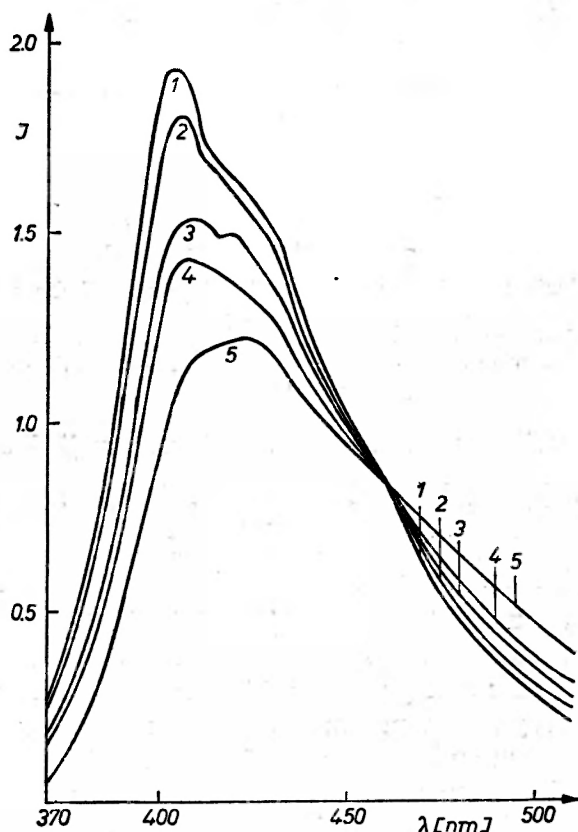
$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial c} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial \lambda_2}{\partial c} \rightarrow k_{DM}. \quad (14b)$$

3. dla wszystkich wartości c mamy:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_M + k_D + k_{MD} + k_{DM} c. \quad (15)$$

3.2. Jak widać z poprzednich rozważań, stałe szybkości reakcji podane w tabeli I są opisane poprzez następujące wielkości: stężenie połówkowe c_h , wydajności kwantowe fluorescencji monomeru i ekscimeru q_M i q_D , względną wydajność kwantową fluorescencji ekscimeru do fluorescencji monomeru K , oraz stałe zaniku fluorescencji monomeru i ekscimeru: λ_1 i λ_2 . Wyznaczenie doświadczalne tych wielkości umożliwia określenie wartości poszczególnych stałych szybkości reakcji. W związku z tym zostaną omówione krótko metody wyznaczania tych wielkości.

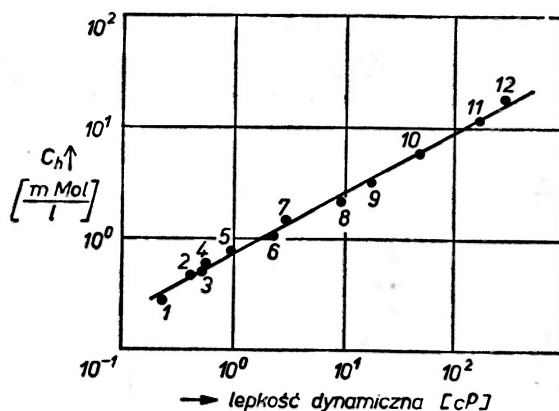
3.2.1. W celu zilustrowania sposobu określenia c_h na rys. 3 przykładowo podano stężeniową zmianę widm fluorescencji dla α NPO (2-(1-naftył)-5-fenyl-oksazolu) w styrenie wg pracy [11]. Stężenie połówkowe „ c_h ” na ogół wyznacza



Rys. 3. Stężeniowa zmiana widm fluorescencji α NPO w styrenie c [g/l]: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 50, 5 — 100 [11]

się z wzoru Sterna-Volmera (9) opisującego zmianę stężeniową fluorescencji monomeru. Wyznaczenie „ c_h ” z wzoru (11) opisującego zmianę stężeniową fluorescencji ekscimeru jest możliwe tylko wówczas, gdy można uzyskać tak duże stężenie roztworu, którego fluorescencja jest tylko fluorescencją ekscimeru.

meru [12]. Przy wyznaczaniu c_h z wzoru (9) za I_M i q_M przyjmuje się odpowiednio natężenie maksimum fluorescencji monomeru dla określonego stężenia i dla $c \rightarrow 0$. Za $c \rightarrow 0$ przyjmuje się takie stężenie roztworu, poniżej którego dalsze obniżenie stężenia nie powoduje zmiany widma fluorescencji. Na rys. 3 za $c \rightarrow 0$ przyjęto $c = 1 \text{ g/l}$. Jeżeli widmo fluorescencji monomeru posiada kilka pasm oscylacyjnych (tak jak na rys. 3), to za miarę natężenia emisji monomeru przyjmuje się natężenie w maksimum najbardziej krótkofalowego pasma



Rys. 4. Zależność stężenia połówkowego od lepkości dynamicznej dla różnych rozpuszczalników: 1 — pentan, 2 — heptan, 3 — izooktan, 4 — metanol, 5 — cykloheksan, 6 — izopropanol, 7 — n-butanol, 8 — alkohol n-oktylowy, 9 — alkohol n-oktylowy + n-dodekanol, 10 — alkohol n-oktylowy + olej parafinowy, 11 — olej parafinowy, 12 — poliglikol etylenowy [12]

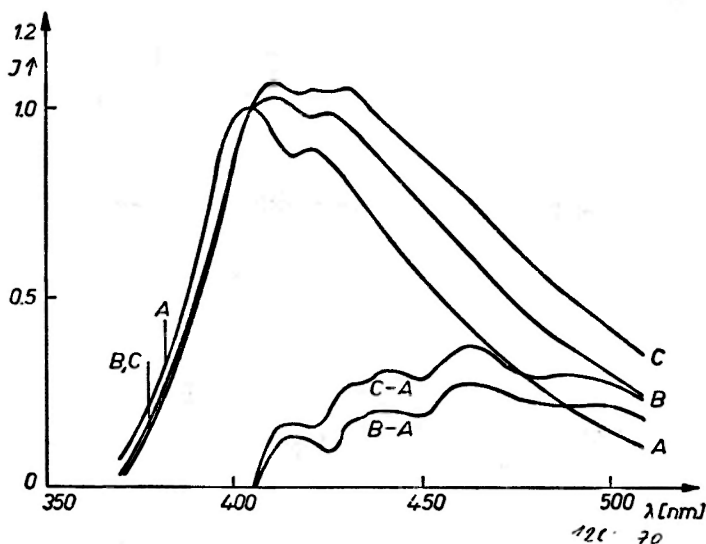
w widmie fluorescencji monomeru. Z widm fluorescencji dla różnych stężeń określa się średnią wartość c_h .

Wartość stężenia połówkowego charakteryzuje daną substancję fluoryzującą oraz zależy od temperatury i lepkości roztworu. Na rys. 4 podano dla ilustracji wykres zmiany c_h pirenu w zależności od lepkości rozpuszczalnika wg pracy [12].

3.2.2. W celu wyznaczenia względnej wydajności fluorescencji ekscimeru do fluorescencji monomeru „K” mierzymy widma fluorescencji dla różnych stężeń roztworu. Widma normujemy do takiego maksimum fluorescencji monomeru, które leży między obszarem samoabsorpcji danej substancji fluoryzującej, a ewentualnym obszarem emisji ekscimeru [8]. Na rys. 5 podano dla przykładu normowane widma fluorescencji α NPO w styrenie dla różnych stężeń roztworu. Wydajności fluorescencji monomeru i ekscimeru I_M i I_D wyznaczamy z powierzchni pod widmami fluorescencji monomeru i ekscimeru. Za widma fluorescencji monomeru przyjmuje się widmo dla stężenia, poniżej którego nie obserwuje się stężeniowej zmiany widma. Widmo fluorescencji ekscimeru dla danego stężenia uzyskuje się z odjęcia widma monomeru od widma obserwowanego dla danego stężenia (rys. 5).

Względna wydajność fluorescencji dimeru do fluorescencji monomeru „K” charakteryzuje substancję fluoryzującą, ale zależy także od temperatury

i lepkości rozpuszczalnika oraz od stężenia tlenu w roztworze, który na ogół powoduje gaszenie zarówno fluorescencji monomeru, jak i ekscimeru. Dla dotychczas zmierzonych roztworów w temperaturze pokojowej wartości K zmieniają się w zakresie 0,1–1000 l/Mol [13, 14, 15].



Rys. 5. Normowane widma fluorescencji α NPO w styrenie dla stężeń: A — 1 g/l, B — 50 g/l, C — 100 g/l, $B-A$ i $C-A$ — widma fluorescencji ekscimerowej dla odpowiednio: 50 i 100 g/l

3.2.3. Wydajność kwantową fluorescencji monomeru q_M określa się jedną z metod opisanych w [16]. Przy czym najczęściej do wyznaczania bezwzględnej wydajności kwantowej korzysta się z wzorca o znanej wydajności kwantowej fluorescencji. Stosunek wydajności kwantowych badanego roztworu Q_1 i wzorca Q_2 wyraża się wówczas następująco: [17]

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K_1(n_1) \cdot r_1(\varepsilon_{1A}, \varepsilon_{1F}) A_2 F_1}{K_2(n_2) \cdot r_2(\varepsilon_{2A}, \varepsilon_{2F}) A_1 F_2}, \quad (16)$$

gdzie: F_1, F_2 — natężenia fluorescencji badanego roztworu i wzorca, zmierzone w identycznych warunkach doświadczalnych; A_1, A_2 — natężenie światła pochłoniętego w badanym roztworze i we wzorcu mierzone w odniesieniu do czystego rozpuszczalnika, K_1, K_2 — czynniki uwzględniające załamanie światła w roztworze i wzorcu, których postać zależna jest od geometrii doświadczenia; r_1, r_2 — poprawki na reabsorpcję i wtórną fluorescencję dla wzorca i roztworu badanego; $\varepsilon_{1A}, \varepsilon_{1F}, \varepsilon_{2A}, \varepsilon_{2F}$ — współczynniki ekstynkcji: światła wzbudzającego (A) i fluorescencji (F) dla roztworu (1) i wzorca (2).

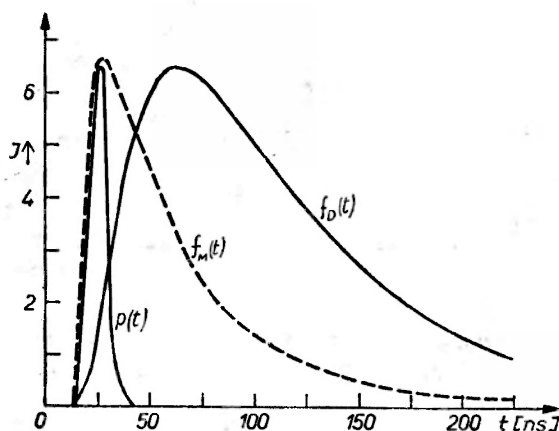
Sposoby uwzględnienia poprawki na reabsorpcję i wtórną fluorescencję zostały podane w pracach [15, 18, 19]. Wielkość poprawki rośnie ze wzrostem stężenia roztworu oraz ze wzrostem powierzchni wzajemnego nałożenia widm absorpcji i emisji.

Wydajność kwantową fluorescencji ekscimeru I_D wyznacza się z porównania powierzchni pod widmami kwantowymi fluorescencji ekscimeru i wzorca wyznaczonymi w identycznych warunkach wzbudzenia i obserwacji [10].

3.2.4. Przegląd metod pomiaru czasów życia (stałych zaniku) fluorescencji został podany w [20]. Metody te dzielą się zasadniczo na dwie grupy:

- a) fluorometry z wzbudzeniem impulsowym,
- b) fluorometry fazowe.

a) Na rysunku 6 pokazano typowe kształty impulsów: światła wzbudzającego oraz fluorescencji monomeru i ekscimeru (rozdzielonych za pomocą odpowiednich filtrów) wg pracy [10]. Stałą zaniku światła wzbudzającego $\lambda_p = 1/\tau_p$ można dobrać tak, aby była ona większa od stałych λ_1 i λ_2 opisujących zanik



Rys. 6. Kształty impulsów: fluorescencji monomeru $f_M(t)$ i fluorescencji ekscimeru $f_D(t)$ dla roztworu pirenu w cykloheksanie, oraz światła wzbudzającego $p(t)$ wg pracy [10]

fluorescencji zarówno monomeru, jak i ekscimeru. Wówczas uzyskane doświadczalnie kształty impulsów fluorescencji monomeru i ekscimeru $f_M(t)$ i $f_D(t)$ są opisane przez teoretyczne wyrażenia $i_M(t)$ i $i_D(t)$. Stałe zaniku λ_1 i λ_2 wyznacza się tylko z przebiegu $f_D(t)$, ponieważ $f_M(t)$ jest zniekształcone przez światło wzbudzające $p(t)$ (rys. 6). W tym celu korzysta się z tego, że:

- a) przy dużych czasach t

$$\lambda_1 = -\text{grad} \ln f_D(t), \quad (17)$$

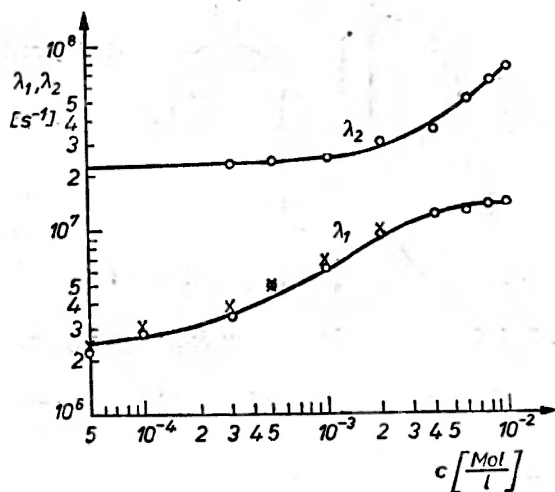
- b)

$$\frac{\ln \lambda_2 / \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \tau_L, \quad (18)$$

gdzie τ_L jest odstępem czasu między maksimami impulsów fluorescencji ekscimeru $f_D(t)$ i światła wzbudzającego $p(t)$ (rys. 6). Stałe zaniku fluorescencji λ_1 , λ_2 dla danego roztworu zależą od jego stężenia i temperatury. Na rys. 7 pokazano przykładowo zmianę stężeniową λ_1 i λ_2 dla pirenu w cykloheksanie, w temperaturze pokojowej.

b) Stałe zaniku fluorescencji monomeru i ekscimeru można wyznaczać także przy użyciu fluorometru fazowego. Fluorescencja jest wzbudzana światłem modulowanym o odpowiedniej (do czasu życia fluorescencji) kątowej częstości ω .

Na rysunku 8 przedstawiono schemat części optycznej fluorometru fazowego według pracy [10]. Mierzy się różnicę fazy między sygnałem fluorescencyjnym, a sygnałem światła wzbudzającego φ i względny stopień modulacji amplitudy sygnału fluorescencji w odniesieniu do sygnału wzbudzającego m .



Rys. 7. Zależność stałych zaniku fluorescencji monomeru i ekscimeru: λ_1 i λ_2 od stężenia roztworu pirenu w cykloheksanie, $T = 293^\circ\text{K}$. \times — dane uzyskane z fluorescencji monomeru, \circ — dane uzyskane z fluorescencji ekscimeru [10]

Postać równań opisujących zależności φ i m od λ_1 i λ_2 jest zależna od charakteru zaniku fluorescencji (od funkcji przedstawiającej zanik fluorescencji) $i(t)$. Dla $i_n(t) = C_n e^{-\lambda_n t}$

$$m_n = m_{n0} e^{-i\varphi_n}, \quad (19a)$$

$$\varphi_n = \frac{1}{\text{tg } \omega/\lambda_n}, \quad (19b)$$

$$m_{n0} = \frac{\lambda_n}{(\lambda_n^2 + \omega^2)^{1/2}} = \cos \varphi_n. \quad (19c)$$

Dla fluorescencji ekscimerowej $i_D(t) = C_D(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$ i wówczas:

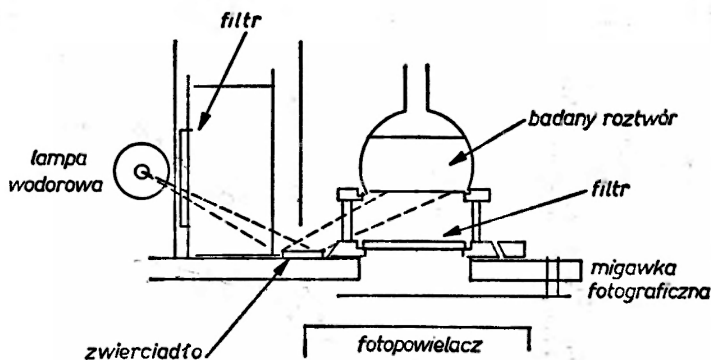
$$m_D = m e_{0D}^{-i\varphi_D} = m_1 m_2, \quad (20a)$$

$$\varphi_D = \varphi_1 + \varphi_2, \quad (20b)$$

$$m_{0D} = m_{01} m_{02}, \quad (20c)$$

przy czym m_1, m_2, φ_1 i $\varphi_2, m_{01}, m_{02}$ uzyskuje się z równań (19a, b, c,) dla $n = 1$ i 2 . Zanik fluorescencji monomerowej jest opisany przez $i_M(t) = C_M(e^{-\lambda_1 t} + A e^{-\lambda_2 t})$ wówczas:

$$m_M = m_{0M} e^{-i\varphi_M} = \frac{m_1/\lambda_1 + A m_2/\lambda_2}{1/\lambda_1 + A/\lambda_2}, \quad (21)$$



Rys. 8. Układ optyczny fluorometru fazowego wg pracy [10]

gdzie m_1 i m_2 są określone przez równanie (19a) dla $n = 1$ i 2 .

Pomiar $\varphi_D, m_D, \varphi_M$ i m_M dla tego samego roztworu pozwala z podanych wyżej wyrażeń wyznaczyć: λ_1, A i λ_2 .

4. Termodynamiczne parametry fotoasocjacji

Z badań zależności temperaturowych stałych asocjacji i dysocjacji dla ekscimeru (np. przez pomiar zależności wydajności kwantowych fluorescencji monomeru i ekscimeru od temperatury) wynika, że temperaturowa zmiana stałych asocjacji i dysocjacji jest opisana równaniem Arrheniusa [12],

$$\text{dla asocjacji: } k_{DM} c = k'_{DM} c \exp(-W_{DM}/kT), \quad (22)$$

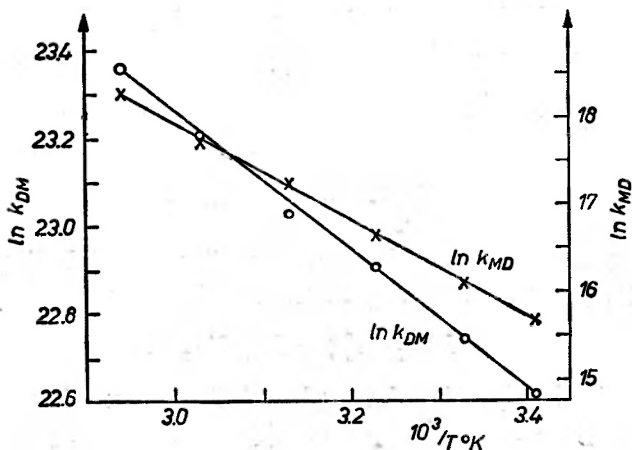
$$\text{dla dysocjacji: } k_{MD} = k'_{MD} \exp(-W_{MD}/kT), \quad (23)$$

gdzie: k jest stałą Boltzmana, a W_{DM} i W_{MD} — energie aktywacji odpowiednio dla procesu asocjacji i dysocjacji. Z zależności $k_{DM} = f(T)$ i $k_{MD} = f'(T)$ (rys. 9) uzyskuje się wartości odpowiednich energii aktywacji, a ich różnica $W_{MD} - W_{DM} = B$ daje energię wiązania ekscimeru.

W sensie termodynamicznym energia wiązania ekscimeru jest równoważna zmianie entalpii procesu fotoasocjacji, a mianowicie $B = -\Delta H$. Podstawowe równanie termodynamiki daje:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (24a)$$

gdzie: ΔG i ΔS — zmiany entalpii swobodnej i entropii dla procesu fotoasocjacji.



Rys. 9. Temperaturowe zmiany stałych szybkości reakcji tworzenia się k_{DM} i dysocjacji eksimeru k_{MD} [10]

Ale w przypadku równowagi termodynamicznej

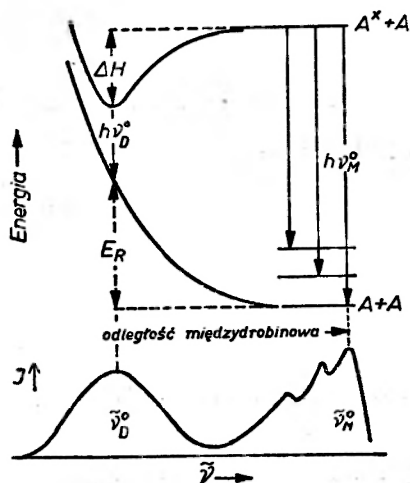
$$\Delta G = -RT \ln Ke, \quad (24b)$$

gdzie: $Ke = \frac{k_{DM}}{k_{MD}}$ — stała równowagi.

Wyznaczając doświadczalnie Ke w określonej temperaturze T oraz B , można z równań (24a) i (24b) wyznaczać zmianę entropii procesu fotosocjacji:

$$\Delta S = R \ln Ke + \frac{\Delta H}{T}. \quad (24c)$$

Zmiany entropii ΔS i enthalpii ΔH są charakterystyczne dla substancji fluorującej, a nie zależą od rozpuszczalnika, w którym ona jest rozpuszczona [3].



Rys. 10. Diagram emisji potencjalnej przy tworzeniu eksimeru oraz schemat pasm fluorescencji monomeru i eksimeru [21]

Uzyskane dla roztworów i czystych cieczy wartości na zmianę entropii mieszczą się w granicach: $(-13,8) \div (-21,8)$ cal/mol deg natomiast na zmianę enthalpii $(-\Delta H)$: $2,8 \div 10,3$ kcal/mol [3, 12, 14, 21].

Znając dla określonego roztworu energię wiązania excimeru, można z położenia pasm fluorescencji monomeru i excimeru wyznaczyć energię odpychania drobin w stanie podstawowym E_R (dla odległości międzydrobinowej odpowiadającej tworzeniu excimeru).

Na rys. 10 przedstawiono diagram energii potencjalnej przy tworzeniu excimeru i zarys pasm fluorescencji monomeru i excimeru. Z rys. 10 widać, że

$$h(\nu_M^0 - \nu_D^0) = B + E_R, \quad (25)$$

gdzie: ν_M^0 — częstość odpowiadająca pikowi fluorescencji monomeru o największej energii; ν_D^0 — częstość odpowiadająca maksimum pasma fluorescencji excimerowej.

5. Rola excimerów w procesie przekazywania energii

Przekazywanie energii wzbudzenia w roztworze może zachodzić między:

- a) molekułami rozpuszczalnika, a molekułami substancji rozpuszczonej,
- b) molekułami rozpuszczalnika,
- c) molekułami substancji rozpuszczonej,
- d) molekułami dwu substancji rozpuszczonych w roztworach dwuskładnikowych.

Przy czym najogólniej przekazywanie energii wzbudzenia w roztworach może zachodzić poprzez następujące procesy [22]:

1° Promienisty proces przekazywania, w którym wzbudzona drobiną donora emituje foton, który zostaje pochłonięty przez drobinę akceptora [23].

2° Niepromieniste tzw. rezonansowe przekazywanie energii, uwarunkowane oddziaływaniem kolumbowskiem typu multipol-multipol, przy czym w przypadku przejść elektronowych dominują oddziaływania typu dipol-dipol [24, 25].

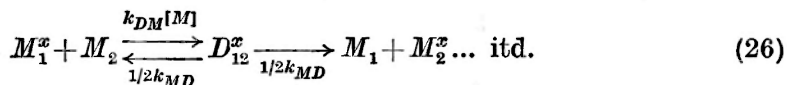
3° Niepromienisty proces przekazywania uwarunkowany krótkozasięgowym oddziaływaniem związanym z wymianą elektronu [26].

4° Niepromienisty zderzeniowy proces migracji energii wzbudzenia w wyniku utworzenia i dysocjacji excimeru (oddziaływanie drobin tego samego rodzaju) [27] lub eksciplexu¹ (oddziaływanie różnych drobin) [28]. Przy czym na proces przekazywania energii w roztworze może wpłynąć tworzenie się excimerów zarówno drobin rozpuszczonych, jak i drobin rozpuszczalnika.

W roztworach ciekłych na proces przekazywania energii wpływa także dyfuzja zarówno drobin donora, jak i drobin akceptora energii.

¹ Przez eksciplex określa się [22] kompleks molekularny powstały w wyniku oddziaływania dwu różnych drobin, przy czym jedna z drobin jest w stanie podstawowym, druga w stanie wzbudzonym. Eksciplex podobnie jak excimer rozpada się w stanie podstawowym.

Birks i współautorzy pracy [29] uważają, że rola ekscimerów w procesie migracji energii wzbudzenia polega na kolejno po sobie następujących aktach tworzenia i rozpadu ekscimeru i proponują następujący zapis tego procesu:



Wielkość udziału tworzenia się i dysocjacji ekscimeru w procesie przekazywania energii zależy od własności drobin uczestniczących w procesie przekazywania energii oraz dla danego roztworu od jego stężenia. Np. w przypadku pochodnych alkilowych benzenu przekazywanie energii przez tworzenie się i dysocjację ekscimeru wydaje się bardziej prawdopodobne niż przekazywanie rezonansowe [29].

Abstract: The article reviews principal directions of investigations of excimer fluorescence solutions.

Literatura

- [1] B. Stevens, *Nature*, **192**, 725 (1961).
- [2] Th. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **1**, 275 (1954); *Z. Elektrochem.*, **59**, 976 (1955).
- [3] J. B. Birks, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 603 (1968).
- [4] G. Castro, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4252 (1966).
- [5] J. B. Birks, *Phys. Letters*, **24A**, 479 (1967).
- [6] Th. Förster, *Pure. Appl. Chem.*, **4**, 121 (1962), *ibid.* **7**, 73 (1963).
- [7] J. S. Kwiatkowski, *Postępy Fizyki*, **19**, 591 (1968).
- [8] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Proc. Roy. Soc.*, **A 277**, 571 (1964).
- [9] T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3131 (1964).
- [10] J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, *Proc. Roy. Soc. A* **275**, 575 (1963).
- [11] B. Polacka, H. Szymkowiak, *Acta Phys. Polon.*, **36**, 15 (1969).
- [12] E. Döller, Th. Förster, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **34**, 132 (1962).
- [13] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Proc. Roy. Soc.*, **A 274** (1963).
- [14] J. B. Birks, C. L. Braga, M. D. Lumb, *Proc. Roy. Soc.*, **A 283**, 83 (1965).
- [15] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Spektrochim. Acta*, **19**, 401 (1963).
- [16] A. Kawski, B. Polacka, *Postępy Fizyki*, **14**, 2 (1963).
- [17] J. B. Birks, D. J. Dyson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 275**, 135 (1963).
- [18] A. Budo, J. Dombi, L. Szöllösy, *Acta Phys. Chem. Szeged.*, **2**, 18 (1956).
- [19] K. K. Rohatgi, G. S. Singhal, *Materiały z Międzynarodowej Konferencji Luminescencyjnej*, Budapeszt 1966, str. 15.
- [20] R. Bauer, M. Rozwadowski, *Postępy Fizyki*, **11**, 379 (1960).
- [21] B. Stevens, M. J. Ban, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 1515 (1963).
- [22] J. B. Birks, S. Georghiou, J. H. Munro, *Proc. Phys. Soc.*, **B 1**, 266 (1968).
- [23] J. B. Birks, *Phys. Rev.*, **94**, 1567 (1954).
- [24] Th. Förster, *Ann. Phys.*, Lpz., **2**, 55 (1948); *Z. Naturforsch.*, **4a**, 321 (1949).
- [25] M. D. Galanin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1**, 317 (1955). R. Voltz, G. Laustriat, A. Coche, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 1473 (1963).
- [26] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [27] J. B. Birks, J. C. Conte, G. Walker, *J. E. E. Trans. Nuclear Sci. NS*, **3**, 148 (1966).
- [28] J. B. Birks, *Nature*, Lond., **214**, 1187 (1967).
- [29] J. B. Birks, J. C. Conte, *Proc. Roy. Soc.*, **A 303**, 85 (1968).

Marian A. Herman

Zakład Optoelektroniki Półprzewodnikowej
Instytutu Technologii Elektronowej PAN

Rekombinacja promienista nośników ładunku w fosforu galu

Radiative Recombination in Gallium Phosphide

1. Wstęp

Wśród wielu rodzajów znanych obecnie przyrządów półprzewodnikowych [1] można wyróżnić przyrządy optoelektroniczne [2]. Służą one do wytwarzania i detekcji promieniowania widzialnego, podczerwonego czy ultrafioletowego oraz umożliwiają stosowanie tego promieniowania w układach elektronicznych do przekazywania i obróbki informacji [2, 3].

Dużą grupę półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych stanowią konstruowane od początku lat 60. elektroluminescencyjne źródła światła działające w oparciu o zachodzące w złączu *p-n* zjawisko rekombinacji promienistej dziur i elektronów. Jeżeli rekombinacja promienista prowadzi do emisji wymuszonej światła, to staje się ona podstawą działania laserów półprzewodnikowych [4, 5, 29]. Jeżeli wynikiem rekombinacji jest emisja spontaniczna światła, to jest ona podstawą działania diod elektroluminescencyjnych (DEL) [6, 7, 8]. Zarówno lasery, jak i DEL umożliwiają bezpośrednią zamianę energii elektrycznej na energię świetlną, przy czym teoretycznie możliwe jest uzyskanie sprawności tego procesu sięgającej 100% [9].

Materiały półprzewodnikowe, z których wykonuje się DEL emitujące światło widzialne, muszą spełniać trzy następujące warunki podstawowe:

- a) przerwa energetyczna powinna mieć szerokość nie mniejszą niż 1,7 eV; zapewnia to odpowiednią długość fali emitowanego światła,
- b) muszą być dobrymi półprzewodnikami, tzn. materiałami, w których możliwe jest wytworzenie względnie niskooporowych obszarów przewodnictwa obu rodzajów (*n* i *p*); pozwala to wyzyskać mechanizm rekombinacji promienistej do generacji światła,
- c) własności fizyko-chemiczne muszą zapewniać niezawodność i trwałość przyrządu elektroluminescencyjnego.

Spośród wielu znanych dzisiaj związków półprzewodnikowych tylko niektóre spełniają powyższe warunki. Względnie dużą jasność świecenia w temperaturze pokojowej można jednak obecnie uzyskać tylko z czterech związków. Dwa z nich są związkami dwuskładnikowymi — GaP [10] i SiC [11, 12], a dwa są związkami trójskładnikowymi — $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ [13] i $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{As}$ [14]. Rozkład widmowy światła emitowanego przez te związki obejmuje pasma: niebieskie (SiC), zielone (GaP), żółte (SiC) i czerwone (GaP i związki trójskładnikowe). Uzyskuje się też inne barwy elektroluminescencji z tych związków, ale intensywność świecenia jest wówczas na ogół mniejsza niż przy elektroluminescencji w wymienionych pasmach.

Ważnym kryterium oceny jakości DEL jest jej zewnętrzna wydajność kwantowa. Wielkość tę można zdefiniować jako stosunek liczby wyemitowanych z DEL fotonów, do liczby par elektron-dziura, rekombinujących ze sobą w diodzie. W praktyce mierzy się zewnętrzną wydajność kwantową DEL przez pomiar stosunku natężenia fotoprądu wywołanego w detektorze przez fotony emitowane z diody, do natężenia prądu elektrycznego przepływającego w diodzie przez płaszczyznę równoległą do płaszczyzny złącza $p-n$ [14]. Dane dotyczące uzyskiwanych aktualnie zewnętrznych wydajności kwantowych DEL, wykonanych z wymienionych wyżej związków półprzewodnikowych, przedstawione są w tabelicy I. Analiza tych danych wskazuje na wielkie zalety fos-

Tablica I

Zewnętrzne maksymalne wydajności kwantowe w temperaturze pokojowej różnych materiałów elektroluminescencyjnych

Nazwa związku	Barwa EL	Maksymalna wydajność kwantowa	Literatura
GaP	czerwona	7,2%	[15]
GaP	zielona	0,2%	[16]
SiC	żółta	1%	[14]
$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{As}$	czerwona	0,2%	[14]
$\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$	czerwona	0,21%	[13]
		dla $x = \text{ok. } 0,20$	

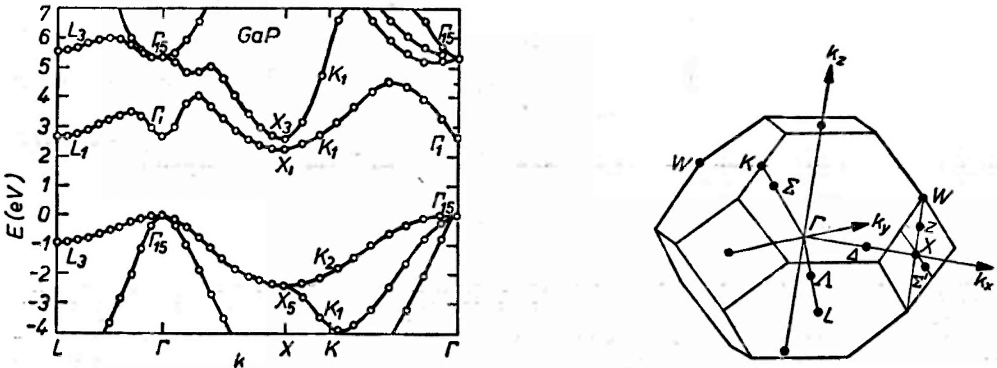
foru galu jako materiału nadającego się do produkcji DEL. Charakteryzuje się on największą z uzyskiwanych obecnie wydajnością kwantową, a ponadto umożliwia budowę diod świecących światłem zielonym, jak i diod świecących czerwono. Ze względu na znacznie większą czułość oka ludzkiego w zakresie pasma zielonego, nawet przy mniejszej wydajności kwantowej diod zielonych, ich jasność odczuwana przez oko jest w przybliżeniu taka sama jak jasność diod czerwonych [14, 112].

Fosforek galu jest półprzewodnikiem o strukturze krystalicznej blendy cynkowej, o stałej sieci 5,4506 Å, należącym do klasy związków dwuskładni-

kowych typu $A^{III}B^V$ [17]. Struktura pasmowa [18, 19, 20], której schemat wraz z wykresem strefy Brillouina przedstawiony jest na rys. 1, kwalifikuje ten materiał do grupy półprzewodników, w których przejścia kwantowe między pasmami przewodnictwa i walencyjnym zachodzą z jednoczesną zmianą pędu nośnika ładunku elektrycznego. Takiemu przejściu skośnemu w półprzewodniku towarzyszy zawsze albo wzbudzenie się albo absorpcja fononów w kryształach. Szerokość przerwy energetycznej jest malejącą funkcją temperatury [21, 22], określoną dla zakresu temperatur od 0°K do 1273°K wzorem:

$$E_g = E_g(0) - \frac{aT^2}{T + \beta} [\text{eV}] \quad (1)$$

gdzie $E_g(0) = 2,339 \text{ eV}$ jest szerokością przerwy energetycznej w temperaturze 0°K , $\beta = 460^\circ\text{K}$ jest wielkością zbliżoną do temperatury Debye'a w 0°K , $a = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ jest stałą doświadczalną.



Rys. 1. Struktura pasmowa i strefa Brillouina fosforu galu [19]

Wielkość E_g wyrażona wzorem (1) jest szerokością pasma energii zabronionych, określoną jako odległość na osi energii między bezwzględnym minimum pasma przewodnictwa i bezwzględnym maksimum pasma walencyjnego (X_1 i Γ_{15} na rys. 1). Szerokość przerwy energetycznej silnie domieszkowanych kryształów GaP zależy również od koncentracji domieszek. Zależność ta jest przy tym różna dla różnych domieszek w kryształach [103]. Silne domieszkowanie tellurem ($n = 0,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) doprowadziło np. do przesunięcia krawędzi absorpcji kryształów GaP typu n w stronę mniejszych energii o $0,03 \text{ eV}$ dla temperatury 295°K i o $0,04 \text{ eV}$ dla temperatury 77°K . Natomiast domieszkowanie cynkiem do wartości koncentracji $0,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nie powodowało żadnej zmiany położenia krawędzi absorpcji. Obserwowane w pracy [103] zwichnienie szerokości przerwy energetycznej silnie domieszkowanych kryształów GaP typu n wiąże się z wytworzeniem się w nich pasma energetycznego domieszkowego, które po przekroczeniu określonej wartości koncentracji domieszek w kryształach nakłada się na pasmo przewodnictwa elektronów swobodnych. Efekt ten należy odróżnić wyraźnie od efektu Burnsteina [17, r. III].

Wartości wielkości fizycznych charakteryzujących optyczne właściwości fosorku galu

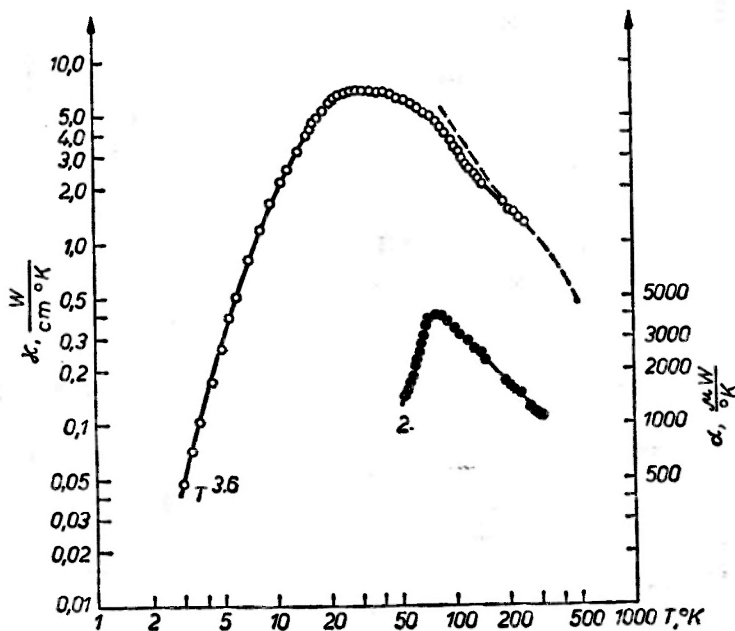
Wielkość fizyczna	Wartość doświadczalna dla GaP	Literatura	Uwagi
Współczynnik załamania światła n	3,4522 3,3524 3,2462	[24]	$\lambda = 0,545 \mu$ $\lambda = 0,6000 \mu$ $\lambda = 0,700 \mu$
Współczynnik odbicia R	0,24 0,28	[25] [26]	dla światła czerwonego dla światła zielonego
Współczynnik pochłaniania α w temperaturze 300°K	6,2 cm ⁻¹ 7,5 cm ⁻¹ 3,8 cm ⁻¹ 2,5 cm ⁻¹	[22] [28] [27] [27]	$\lambda = 0,545 \mu$ GaP- n ; $n = 10^{17}$ cm ⁻³ $\lambda = 0,550 \mu$ GaP- n ; $n = 10^{18}$ cm ⁻³ $\lambda = 0,700 \mu$ GaP- p ; $p = 10^{18}$ cm ⁻³ $\lambda = 0,630 \mu$ GaP- p ; $p = 10^{18}$ cm ⁻³
Statyczna względna przenikalność elektryczna ϵ	11,1	[30]	—

Do najważniejszych wielkości charakteryzujących optyczne właściwości fosorku galu należą: współczynnik załamania n , współczynnik odbicia R , współczynnik pochłaniania α oraz statyczna względna przenikalność elektryczna ϵ . Dane dotyczące tych wielkości, zebrane pod kątem przydatności dla pomiarów diod elektroluminescencyjnych, przedstawiono w tablicy II. Dane te nie mogą być uznane za wyczerpujące zestawienie wartości wymienionych wielkości optycznych GaP i mają charakter danych orientacyjnych.

Ważną rolę z punktu widzenia technologii przyrządów optoelektronicznych odgrywają też termiczne właściwości GaP. Do najważniejszych z tych właściwości należy przewodność cieplna. Pomiarы wykonane z dokładnością około 10% dla próbek polikrystalicznych GaP typu n o koncentracji domieszek 10^{18} cm⁻³, w zakresie temperatur od 300°K do 550°K [31], wykazały spadek przewodności ze wzrostem temperatury od wartości 0,75 W/cm °K przy 300°K do około 0,40 W/cm °K przy 550°K. Pomiarы wykonane dla próbek monokrystalicznych GaP typu p w temperaturach niskich [32] w zakresie od około 3°K do 300°K wykazały początkowy wzrost, a powyżej temperatury 25°K stopniowe malenie przewodności cieplnej tych kryształów. Podobnie zachowuje się też siła termoelektryczna mierzona dla tych kryształów w nieco węższym zakresie temperatur (rys. 2).

Do najczęściej występujących w fosorku galu domieszek akceptorowych można zaliczyć: cynk [33, 34] i kadm [35] z grupy II oraz węgiel i krzem [36]

z grupy IV. Domieszkami donorowymi bywają natomiast tlen [30, 37, 38], tellur, siarka i selen [39] z grupy VI, oraz krzem i węgiel z grupy IV [40, 41]. Energie jonizacji tych domieszek w GaP według danych zaczerpniętych z pracy [42] mają następujące, wyrażone w meV wartości: akceptory — Si 202 ± 2 , Cd 94 ± 2 , Zn $61,5 \pm 2$, C 46 ± 2 , donory — S $104,2 \pm 0,3$, Se $102,8 \pm 0,6$, Te $89,4 \pm 0,6$, Si $82,5 \pm 0,3$, O 895 ± 3 . Istotną rolę w zjawiskach luminescencyjnych GaP odgrywają również domieszki izoelektronowe z grupy V: azot [16] i bizmut [43]. Badano też rolę, jaką odgrywa bor, domieszka izoelektronowa z grupy III [44]. Stwierdzono, że nie jest to domieszka aktywna optycznie. Domieszka ta



Rys. 2. Zależność temperaturowa przewodności cieplnej (1) i siły termoelektrycznej (2) dla monokrystalicznego fosforu galu typu *p* [32]

może jednak na zasadzie wywoływanych przez siebie reakcji chemicznych zmieniać koncentrację domieszek optycznie aktywnych w kryształach GaP, takich jak np. tlen czy krzem.

Pewne właściwości domieszek związane z luminescencją pozwalają też ustalić pomiary współczynnika absorpcji promieniowania podczerwonego kryształów GaP. Pomiary te pozwalają między innymi wyciągać wnioski dotyczące częstotliwości modów lokalnych drgań fononowych dla poszczególnych typów domieszek oraz dotyczące koncentracji tych domieszek. Podstawowe dane dotyczące drgań fononowych dla krzemu, boru i azotu w GaP podano w pracach [45, 46]. Dane dotyczące natomiast natury i rodzajów centrów absorpcyjnych dla tego pasma długości fal elektromagnetycznych podano w pracach [47, 48].

Jak już wspomniano na wstępie, elektroluminescencja fosforu galu w zakresie światła widzialnego występuje w pasmach czerwonym i zielonym. Świecenie czerwone o największej wydajności kwantowej jest związane z przejściami rekombinacyjnymi zachodzącymi w kompleksach donor-akceptor cynkowo-tlenowych, przy czym często dodatkową domieszką donorową bywa tellur. Najbardziej wydajne świecenie zielone wiąże się natomiast z domieszkami donorowymi tellurem i selenem, domieszką akceptorową cynkiem oraz domieszką izoelektronową azotem. Świecenie to ma przy tym głównie charakter rekombinacji ekscytonowej, ekscytonu związanego z punktowymi defektami sieci krystalicznej.

Istnieje kilka różnych technologii otrzymywania fosforu galu [10, 14, 49—57]. Do chwili obecnej największą sprawność luminescencji wykazują jednak kryształy otrzymywane metodą powolnego ochładzania 3—5°C/godz roztworu galu i polikrystalicznego GaP, do którego dodaje się w temperaturze około 1250°C wymagane domieszki [50].

W niniejszym artykule będą przedstawione najważniejsze zagadnienia związane z rekombinacją promienistą nośników ładunku w fosforu galu. Podstawowe dane dotyczące technologii i parametrów eksploatacyjnych diod elektroluminescencyjnych z GaP emitujących światła czerwone oraz świecących zielono będą natomiast przedstawione w pracy [105].

2. Metody doświadczalne badania rekombinacji promienistej w półprzewodnikach

Zagadnienia dotyczące rekombinacji promienistej nośników ładunku w półprzewodnikach można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich można zaliczyć problemy dotyczące mechanizmu rekombinacji, do drugiej natomiast problemy dotyczące kinetyki rekombinacji. W grupie pierwszej znajdują się np. problemy związane z rodzajem i naturą przejść kwantowych odpowiedzialnych za daną barwę luminescencji, do grupy drugiej należeć będą natomiast: zagadnienie szybkości rekombinacji promienistej nośników ładunku oraz problem czynników fizycznych wpływających na szybkość tej rekombinacji.

Przed opisem aktualnego stanu badań dotyczących rekombinacji promienistej w fosforu galu zostanie dokonany poniżej przegląd najważniejszych metod doświadczalnych stosowanych w tych badaniach.

Do najbardziej owocnych metod doświadczalnych badania rekombinacji promienistej w półprzewodnikach należą:

- a) badanie widm luminescencyjnych,
- b) badanie fotoluminescencyjnych widm pobudzeniowych,
- c) badanie charakterystyk czasowych luminescencji,
- d) badanie przestrzennego rozkładu elektroluminescencji w obszarze diody.

Badania powyższe dla fosforu galu przeprowadza się w zakresie długości fal, rozciągającym się od bliskiej podczerwieni do krótkofalowych krańców pasma zielonego. Temperatury pomiarów można przy tym zmieniać w zakresie od około 0°K do około 1000°K, co uwarunkowane jest trwałością chemiczną

GaP. Widma luminescencyjne mają zwykle nieco inny przebieg przy różnych metodach pobudzania badanej próbki. W związku z tym wyróżnia się widma fotoluminescencyjne, katodoluminescencyjne i elektroluminescencyjne.

Zasada pomiaru widm fotoluminescencyjnych polega na tym, by badaną próbkę wzbudzić przez napromieniowanie jej światłem o długości fali odpowiadającej energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej, a następnie by światło emitowane przez badaną próbkę przepuścić przez monochromator i zapisać za pomocą rejestratora sygnały elektryczne z fotopowielacza lub fotodiody znajdujących się na wyjściu monochromatora. Na oś X rejestratora podaje się zwykle napięcie analogowe odzwierciedlające zmiany długości fali światła przechodzącego przez monochromator, na oś Y podaje się natomiast sygnał z fotopowielacza lub fotodiody [58]. Źródłem światła pobudzającego jest albo wysokociśnieniowa lampa rtęciowa [59], której światło jest odpowiednio filtrowane, albo laser argonowy.

Istotnym elementem badania widm fotoluminescencyjnych jest określenie wpływu jaki na nie wywierają różne czynniki fizyczne. Najciekawszych informacji dostarcza zwykle badanie wpływu pola magnetycznego [60, 61], ściskania jednoosiowego próbki [37], czy też badanie przesunięcia izotopowego [37, 62].

Zasada pomiaru widm katodoluminescencyjnych jest podobna do zasady pomiaru widm fotoluminescencyjnych, z tym że teraz próbka jest pobudzana silnym strumieniem elektronów pochodzących albo z generatora Van de Graaffa [63], albo z działła elektronowego mikroskopu analizującego [64]. W podobny sposób mierzy się też widma elektroluminescencyjne. W tym jednak przypadku badana próbka jest pobudzana do świecenia drogą wstrzyknięcia nośników mniejszościowych do jednego z obszarów złącza $p-n$, co uzyskuje się przez przyłożenie do niej napięcia stałego lub impulsowego, polaryzującego złącze w kierunku przewodzenia. Schemat blokowy typowego układu pomiarowego służącego do badania widm elektroluminescencyjnych, uruchomionego w Zakładzie Optoelektroniki Półprzewodnikowej ITE, jest przedstawiony na rys. 3.

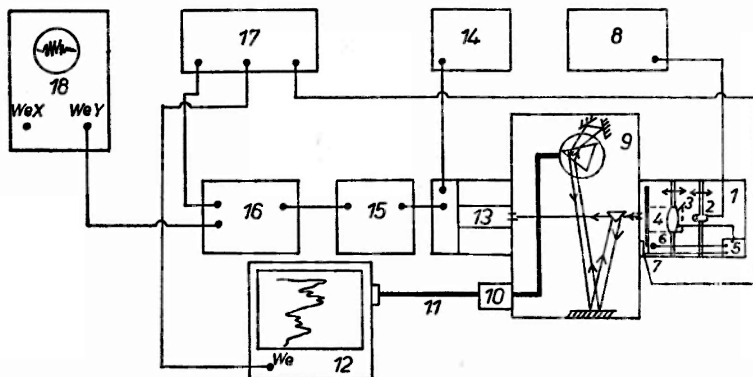
Fotoluminescencyjne widma pobudzeniowe otrzymuje się przez napromieniowanie badanej próbki światłem monochromatycznym o zmiennej długości fali i przez pomiar natężenia promieniowania luminescencyjnego tej próbki [65]. Źródłem światła jest zwykle lampa ksenonowa dużej mocy (1000 W) [59], której światło po przejściu przez monochromator jest ogniskowane na badanej próbce.

Charakterystyki czasowe fotoluminescencji obejmują zwykle: zależność natężenia katodo- lub fotoluminescencji od czasu, jaki upłynął po zakończeniu procesu pobudzania próbki (zanik luminescencji), narastanie procesu elektroluminescencji po przyłożeniu do próbki napięcia impulsowego, rozkład widmowy natężenia luminescencji w funkcji czasu, jaki upłynął po rozpoczęciu procesu impulsowego pobudzenia (widma z wybieraniem czasowym).

Zanik luminescencji można mierzyć np. w następujący sposób [66]. Próbkę znajdującą się w substancji oziębiającej pobudza się krótkotrwałymi impulsami elektronowymi o dużej energii (400 keV) z generatora Van de Graaffa. Powstałe

w wyniku tego impulsy luminescencyjne trafiają na monochromator, po przejściu którego są detekowane fotopowielaczem. Sygnał wyjściowy z fotopowielacza, zanikający dla GaP w czasie rzędu 10^{-6} s, jest podawany na synchroskop, którego podstawa czasu jest wyzwalana w chwili, gdy rozpoczyna się pobudzenie próbki strumieniem elektronów: Napięcie analogowe z wyjścia synchroskopu podawane na rejestrator, odtwarza proces zaniku luminescencji po zakończeniu pobudzenia.

Przykładając do badanej próbki napięcie impulsowe, wyzwalające jednocześnie podstawę czasu synchroskopu, można mierzyć czas narastania elektroluminescencji [67]. Sygnał z fotopowielacza, na który pada promieniowanie

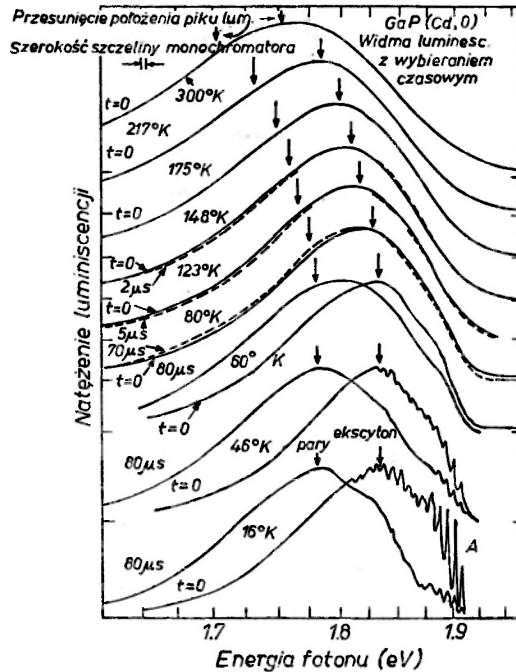


Rys. 3. Schemat blokowy uruchomionej w Zakładzie Optoelektroniki ITE PAN aparatury do badania elektroluminescencji diod. 1) chassis diody elektroluminescencyjnej i modulatora światła, 2) dioda EI, 3) soczewka, 4) silnik napędzający tarczę modulatoryjną, 5) zasilacz silnika i fotodiody, 6) żarówka oświetlająca fotodiode, 7) fotodioda, 8) zasilacz diody EL, 9) monochromator SPM-2, 10) mechanizm zmiany długości fali, 11) sprzęgło mechaniczne, 12) rejestrator Y-T-Zeiss G1B1, 13) fotopowielacz, 14) zasilacz fotopowielacza, 15) przedwzmacniacz Unipan 203.50, 16) mikrowoltomierz selektywny Unipan 203, 17) woltomierz homodynamiczny Unipan 202B, 18) oscylograf OK-12

elektroluminescencji, podaje się przy tym na wejście Y tego synchroskopu.

Pewne trudności doświadczalne nastęrcza pomiar rozkładu widmowego natężenie luminescencji, w którym parametrem jest czas jaki upłynął po rozpoczęciu procesu pobudzania [68], gdyż wiąże się on najczęściej z koniecznością posiadania oscyloskopu stroboskopowego (np. OSA 601 z wkładką stroboskopową Y 14). Przebieg pomiaru jest następujący. Próbkę badaną pobudzamy impulsem elektronowym dużej energii o czasie trwania rzędu 10^{-7} s, wyzwalając równocześnie z pojawieniem się strumienia elektronów podstawę czasu oscyloskopu stroboskopowego. Sygnał świetlny emitowany przez próbkę trafia po przejściu przez monochromator wolno przestrajany w całym pasmie badanych długości fal na fotopowielacz, z którego po przetworzeniu go na impuls napięciowy jest podawany na wejście układu próbkującego oscyloskopu stroboskopowego. Szerokość impulsu próbkującego nie przekracza zwykle 0,5 ns. Impuls ten, otwierający bramkę diodową oscyloskopu, może być wielokrotnie wyzwalany po stałym czasie ustalonym dowolnie dla danego pomiaru, przez co

wielokrotnie wybiera się półnanosekundową część sygnału napięciowego z fotopowielacza w danej chwili po rozpoczęciu pobudzania próbki. Amplituda tego wielokrotnie powtarzanego krótkiego wycinka sygnału z fotopowielacza jest rejestrowana albo na ekranie oscyloskopu, albo na rejestratorze X—Y, na którego wejście Y jest podawane napięcie analogowe z oscyloskopu stroboskopowego. Na wejście X rejestratora podaje się napięcie analogowe proporcjonalne do długości fali wybieranej przez monochromator. Przykład widm z wybieraniem czasowym (*time resolved spectra*), otrzymanych dla GaP domieszkowanego cynkiem i tlenem [63], przedstawiono na rys. 4.

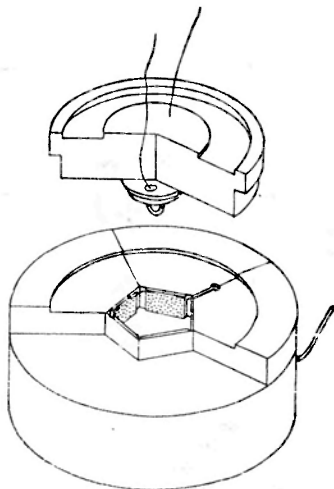


Rys. 4. Widma luminescencyjne z wybieraniem czasowym dla GaP domieszkowanego kadmem i tlenem. Wartości czasu podane na wykresach odpowiadają czasom, po upływie których rozpoczęto rejestrowanie katodoluminescencji po pobudzeniu kryształu impulsem elektrycznym [63]

Przestrzenny rozkład elektroluminescencji w diodzie mierzy się zwykle w ten sposób [67], że najpierw przełupuje się diodę tak, by odsłonić powierzchnię prostopadłą do płaszczyzny złącza. Następnie umieszcza się próbkę pod mikroskopem i analizuje się przy pomocy fotopowielacza zaopatrzonego w układ filtrów optycznych i małą szczelinę wejściową obraz obszaru świecącej diody wytworzony przez mikroskop. Filtry mają za zadanie oddzielenie składowych zielonej i czerwonej elektroluminescencji GaP.

Istotnym parametrem określającym ilościowo proces przemiany energii elektrycznej w promienistą w diodach elektroluminescencyjnych jest zewnętrzna wydajność kwantowa tych diod.

Pomiary zewnętrznej wydajności kwantowej przeprowadza się, zgodnie z definicją tej wielkości podaną na wstępie niniejszego artykułu, w różny sposób [13, 70]. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się jednak przez zastosowanie specjalnie skonstruowanej do tego celu komory pomiarowej [14], wewnątrz której umieszcza się diodę elektroluminescencyjną zasilaną z zewnątrz prądem o znanym natężeniu. Ścianki tej komory są wyłożone wyskalowanymi uprzednio fotoogniwami krzemowymi (rys. 5), które wytwarzają sygnały napięciowe



Rys. 5. Komora służąca do pomiaru zewnętrznej wydajności kwantowej diod EL [14]. Ścianka dolna i ścianki boczne są wyłożone fotoogniwami krzemowymi. Dioda EL przymocowana do wieka, przez które wychodzą przewody zasilania, jest przygotowana do włożenia do komory

mierzone na zewnątrz komory. Znając natężenie sumarycznego prądu z wszystkich fotoogniw i prąd płynący przez diodę elektroluminescencyjną, można wyznaczyć wydajność kwantową. Dokładną dyskusję problemów pomiarowych związanych z określeniem wydajności kwantowych materiałów fotoluminescencyjnych podano w pracy [71].

Na zakończenie tego przeglądu najważniejszych metod doświadczalnych badania rekombinacji promienistej w półprzewodnikach należy stwierdzić, że najczęściej dopiero łączne wykonanie kilku rodzajów pomiarów i to różnymi metodami pozwala rozwiązać badany problem fizyczny lub technologiczny w sposób jednoznaczny, nie budzący wątpliwości.

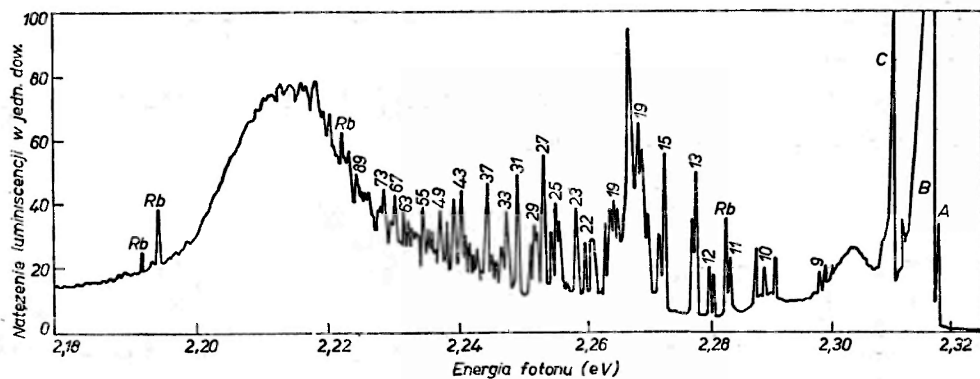
3. Mechanizmy rekombinacji promienistej w fosforu galu

Pierwsze badania dotyczące wyjaśnienia mechanizmów rekombinacji promienistej w fosforu galu przeprowadzono z początkiem lat 60 [72—74]. Były to głównie badania widm fotoluminescencyjnych w niskich temperaturach niedomieszkowanych kryształów GaP (zawierających jednak wiele różnych zanie-

czyszczeń w małych ilościach, pomiędzy którymi mogą być donory i akceptory) lub domieszkowanych tellurem, selenem i krzemem czy cynkiem i tlenem.

Zmierzone w temperaturze $1,6^{\circ}\text{K}$ widmo fotoluminescencyjne nominalnie czystego kryształu GaP otrzymanego drogą hodowli z powoli chłodzonego roztworu Ga-GaP, przedstawiono na rys. 6.

Wśród wielkiej liczby linii widmowych rozłożonych w paśmie emisji zielonej, można wyróżnić trzy grupy różniące się swą naturą. Pierwszą grupę tworzą linie oznaczone literami *A*, *B*, *C*. Wyjaśnienie ich natury podano w pracach [60, 74]. Linia *C* jest wywołana rekombinacją ekscytonów związanych z neutra-



Rys. 6. Widmo fotoluminescencyjne nominalnie czystego GaP mierzone w temp. $1,6^{\circ}\text{K}$. [73]. Linie oznakowane „Rb” są liniami skalowania pochodzącymi od lampy rubidowej

lnymi donorami siarkowymi. Linie *A* i *B* natomiast pochodzą z rekombinacji ekscytonów związanych z atomami azotu [8], [69], które w GaP są atomami izoelektronowymi. Są to więc linie pochodzące od ekscytonów związanych z defektami punktowymi sieci krystalicznej.

Druga grupa linii tworzy tzw. widmo parowe („pair spectrum“), rozciągające się od energii około 2,22 eV do około 2,31 eV. Jest to duża grupa linii wykazujących pewną regularność występowania na skali energii, co sugeruje, że ich natura jest inna niż natura linii *A*, *B* i *C*. Wyjaśnienie mechanizmu powstawania tych linii podano w pracy [72], adoptując do tego celu teorię wcześniej opracowaną przez Williamsa [75]. Podstawowym wynikiem tej teorii podobnej pod wieloma względami do teorii Heitlera-Londona molekuly wodoru [76], jest wykazanie, że rekombinacja elektronu wychwyconego przez donora z dziurą wychwyconą przez akceptor, tzn. rekombinacja ekscytonu związanego znajdującego się w polu dipola elektrycznego, wytworzy linie widmowe występujące na skali energii w miejscach, które zależą od odległości wzajemnej między donorem a akceptorem. Ponieważ domieszki w kryształach są rozmieszczone w węzłach sieci, odległości te tworzą zbiór dyskretny, a więc ten typ rekombinacji może być przyczyną obserwowanego widma parowego [69]. Kwantowo-mechaniczne obliczenia przeprowadzone metodą rachunku zaburzeń w pracach [72, 75] prowadzą do następującego wyrażenia określającego energię fotonu

emitowanego w wyniku rekombinacji nośników związanych z parą donor-akceptor:

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} - \frac{ea^6}{\epsilon r^6} \quad (2)$$

gdzie: E_g — szerokość pasma energii zabronionych w półprzewodniku, E_A i E_D — odpowiednie energie wiązania izolowanych akceptora i donora, e — nabój elementarny, ϵ — statyczna względna przenikalność elektryczna kryształu, r — odległość między donorem a akceptorem wiążącymi rekombinujące nośniki ładunku, a — stała doświadczalna.

Ponieważ odległości, jakie występują między donorami i akceptorami tworzącymi pary w GaP, są dość duże ($\sim 50 \text{ \AA}$), wartość wyrazu Van der Waalsowskiego jest bardzo mała, w związku z czym pomija się go często w rozważaniach [73], a wzór (2) pisze się w postaci:

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (3)$$

Rola jaką odgrywa wyraz Coulombowski polega na przesunięciu odpowiednio w kierunku pasma przewodnictwa podstawowego poziomu energetycznego izolowanego donora i w kierunku pasma walencyjnego analogicznego poziomu



Rys. 7. Wartości energii występujące we wzorze (3)

akceptora (rys. 7). Porównanie obliczeń teoretycznych przeprowadzonych według wzoru (3) z wynikami pomiarów doświadczalnych (rys. 6) potwierdza dużą zgodność z rzeczywistością przyjętego modelu rekombinacji nośników ładunku w niedomieszkowanym GaP [72, 73]. Dokładne badania przeprowadzone w celu zidentyfikowania donorów i akceptorów w niedomieszkowanych kryształach GaP warunkujących powstanie widm parowych luminescencji zielonej wykazały [36], że donorami są atomy siarki, zaś akceptorami — atomy węgla znajdujące się w GaP jako zanieczyszczenia resztkowe.

Trzecią grupę linii nakładających się na siebie tworzy rozciągająca się w obszarze energii mniejszych od około 2,22 eV emisja szerokopasmowa, tzw. emisja krawędziowa („edge“ emission). Początkowo przypisywano ją rekombinacji cząstki swobodnej z cząstką o ładunku elektrycznym przeciwnego znaku, wychwyconą przez jakieś centrum domieszkowe. Dokładne jednak badania przeprowadzone w pracy [73] wykazały, że emisja krawędziowa jest ściśle związana z widmem parowym. Ma ona swe źródło w zjawiskach rekombinacyjnych tego samego typu, jak emisja parowa z tym jednak że wywołana jest

przez pary, w których odległości wzajemne między donorem a akceptorem są większe (około 200 Å) niż w parach warunkujących emisję widma parowego.

Istotną cechą widm parowych luminescencji zielonej jest to, że w czasie zaniku luminescencji po pobudzeniu impulsowym [62], pik pasma przesuwają się w stronę mniejszych energii w miarę wydłużania się czasu, po upływie którego rozpoczyna się rejestrowanie luminescencji. Wiąże się to z tym że w miarę upływu czasu po pobudzeniu przeważa w widmie świecenie pochodzące od par o większych odległościach międzyatomowych, dzięki czemu wyraz Coulombowski we wzorze (3) daje mniejszy wkład do wartości energii przejścia rekombinacyjnego.

Badania fotoluminescencji nominalnie czystych kryształów GaP otrzymanych z roztworów GaP w Ga przeprowadzone w temperaturach 4,2 i 77°K przy użyciu laserów rubinowych i neodymowych (szklistych) o modulowanej dobroci rezonatora, wykazały możliwość występowania pobudzenia wielofotonowego (dwu- i trójfotonowego). Obserwuje się przy tym tylko dwie charakterystyczne linie ekscytonowe, tzn. linie A i C [77]. Badanie wpływu pola elektrycznego i temperatury na wartość natężenia luminescencji tak pobudzonych kryształów GaP wykazały zanik świecenia zarówno przy wzroście napięcia panującego na kryształach, jak i przy wzroście temperatury kryształu. Dane doświadczalne otrzymano dla zakresu napięć od 0 do 1600 V i dla zakresu temperatury od 5°K do 30°K [78]. Teorię przejść trójfotonowych typu pasmo-pasmo w GaP podano w pracy [102]. Pozwala ona obliczyć prawdopodobieństwa tych przejść, współczynnik absorpcji z nimi związany oraz określa właściwe reguły wyboru dotyczące tych przejść.

Wprowadzenie do nominalnie czystych kryształów GaP niektórych spośród wspomnianych wyżej domieszek akceptorowych i donorowych (Zn, O, Te, Se, Si, C itp.) powoduje znaczne zmiany całego widma fotoluminescencyjnego. Zmiany te dotyczą zarówno struktury, jak i położenia na skali energii poszczególnych części widma.

Domieszkowanie kryształów GaP krzemem i węglem, siarką i węglem, krzemem i cynkiem oraz siarką i cynkiem powoduje emisję luminescencji zielonej [41, 57, 79]. Jest to przy tym w niskich temperaturach luminescencja wywołana opisaną już wyżej rekombinacją parową nośników związanych z parami donor-akceptor. Pomiarów czasów zaniku elektroluminescencji zielonej kryształów GaP domieszkowanych krzemem i cynkiem, której maksimum w temperaturze 300°K leżało w pobliżu 2,23 eV, wykazały, że w zakresie temperatur od 100°K do 150°K rekombinacja promienista odpowiedzialna za zielone świecenie tych kryształów miała charakter rekombinacji parowej. W zakresie jednak temperatur od 155°K do 300°K charakter rekombinacji promienistej zmienił się i odpowiadał zanikowi ekscytonów związanych z atomami krzemu [80]. Zmianę charakteru rekombinacji promienistej związanej z emisją światła zielonego przy wzroście temperatury zaobserwowano też w pracy [23] przy badaniu elektroluminescencji domieszkowanych cynkiem lub kadmem i siarką lub tellurem kryształów GaP otrzymanych metodą powolnego ochładzania roztworu Ga-GaP.

Tym razem zinterpretowano jednak zmianę charakteru rekombinacji jako przejście od rekombinacji parowej w temperaturze $T \leq 180^\circ\text{K}$ do rekombinacji swobodnych dziur z elektronami wychwyconymi przez atomy donorowe.

Domieszkowanie kryształów GaP jednocześnie cynkiem i tlenem wywołuje pojawienie się szerokiego pasma emisji czerwonej [58, 81, 82], leżącego na skali energii w okolicy 1,8 eV oraz szerokiego pasma luminescencji leżącego w podczerwieni w okolicach 1,46 eV [30]. Dodanie do kryształu GaP tlenu i kadmu w miejsce tlenu i cynku przesuwają środki pasm emisji czerwonej i podczerwonej jeszcze dalej w kierunku mniejszych energii odpowiednio w okolice 1,7 eV i 1,42 eV. Jest to zgodne z tym, że akceptory kadmowe mają nieco większą energię wiązania w GaP od akceptorów cynkowych. Wynik ten oraz wyniki badań dotyczących:

1) wydajności kwantowej fotoluminescencji w funkcji koncentracji jednocześnie występujących w kryształach GaP atomów tlenu i cynku,

2) kształtu krzywych zaniku luminescencji i ich zależności od koncentracji cynku i tlenu,

3) przesunięcia piku pasma emisji w kierunku niższych energii podczas zaniku luminescencji,

4) temperaturowej zależności widm luminescencji czerwonej, pozwalają ustalić, na obecnym etapie poznania zjawisk rekombinacji promienistej w GaP [10, 30, 62, 63, 83, 84, 85], co następuje.

A. Luminescencja czerwona fosforu galu domieszkowanego kadmem i tlenem lub cynkiem i tlenem składa się w niskich temperaturach $T \leq 20,4^\circ\text{K}$ z dwóch szerokopasmowych widm:

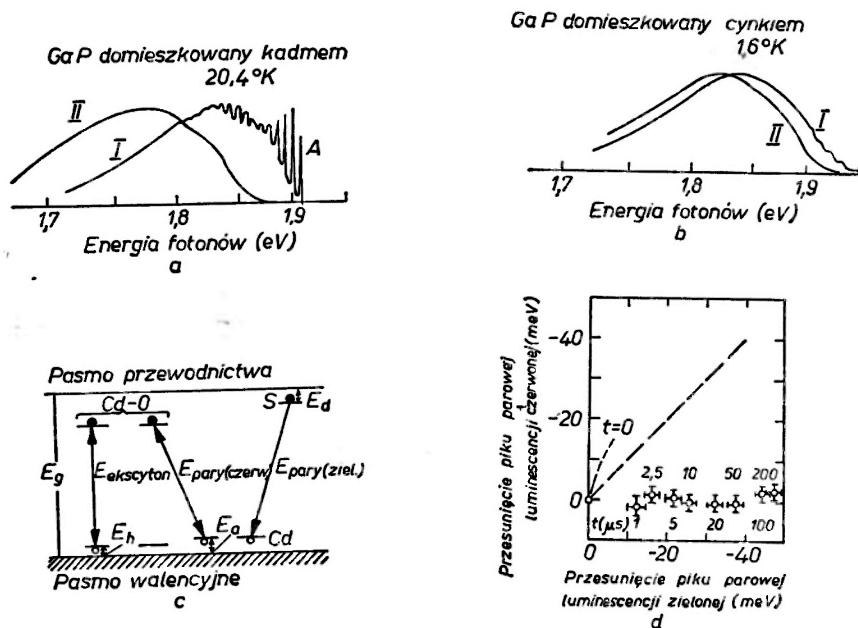
a) widma parowego wywołanego przez rekombinację elektronów związanych z neutralnymi kompleksami donorowo-akceptorowymi (Cd-O) lub (Zn-O) z dziurami wychwyconymi przez odległe od tych kompleksów akceptory Cd lub Zn,

b) widma ekscytonowego wywołanego przez rekombinację ekscytonu związanego z parą donor-akceptor, w której atomy Cd-O lub Zn-O są najbliższymi sąsiadami w sieci krystalicznej [62]. Oba te widma można otrzymać z tego samego kryształu przez stosowanie różnego poziomu wzbudzenia [10].

Neutralne kompleksy Zn-O i Cd-O zachowują się w sieci krystalicznej jak głębokie pułapki elektronowe, co jest wynikiem różnych energii wiązania donorów i akceptorów. Energie wiązania izolowanych atomów domieszkowych w GaP wynoszą dla koncentracji optymalnych z punktu widzenia wydajności kwantowej luminescencji: dla tlenu 893 ± 2 meV [10, 30]; dla cynku 62 ± 2 meV [62] (dokładne badania zależności energii wiązania cynku E_A w GaP od koncentracji N_A akceptorów [86] wykazały prawie liniową zależność E_A od $\log N_A$. Dla $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $E_A = 80$ meV, dla $N_A = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ $E_A = 10$ meV), dla kadmu 95 ± 2 meV [10, 62], natomiast energia wiązania pułapki elektronowej (Zn-O) czy (Cd-O) sięga 0,4 eV [30]. Po wychwyceniu elektronu kompleks staje się

elektroujemny, w związku z czym działając siłami Coulombowskimi może wychwycić dziurę. Dziura i elektron mogą następnie rekombinować ze sobą, powodując emisję czerwonej luminescencji w postaci widma ekscytonowego (*I* na rys. 8a i b).

Gdy kompleks donor-akceptor nie wychwyci dziury, elektron z nim związany może rekombinować z dziurą wychwyconą przez odległy izolowany akceptor. Ta rekombinacja powoduje emisję czerwonej lu-



Rys. 8a). Dwa rodzaje widm luminescencyjnych jakie można otrzymać z GaP domieszkowanego kadmem i tlenem. Widmo *I* odpowiada rekombinacji par najbliższych sąsiadów Cd-O. Przejścia związane z tą rekombinacją oznaczono na rys. (c) E_{eksc} . Widmo *II* odpowiada rekombinacji elektronu wychwyconego przez parę najbliższych sąsiadów Cd-O z dziurą wychwyconą przez akceptory Cd. Przejścia rekombinacyjne dla tego widma oznaczono na ryc. (c) przez E_{pc} . b) Analogiczne widma dla GaP domieszkowanego cynkiem i tlenem. d) Przesunięcie czerwonego pików widma parowego w stosunku do przesunięcia pików zielonego widma parowego w funkcji czasu po wywołaniu katodoluminescencji kryształu impulsem elektronowym. Pik widma czerwonego nie przesuwa się. Linia kreskowana wskazuje, jakoby byłoby to przesunięcie, gdyby czerwone widmo parowe pochodziło od rekombinacji par donor-akceptor [62]

miniscencji w postaci widma parowego, którego pik jest nieco przesunięty w kierunku mniejszych energii (*II* na rys. 8a i b). Mechanizm tej rekombinacji parowej jest inny od opisanego wyżej mechanizmu rekombinacji parowej, występującego w luminescencji zielonej GaP. Widmo parowe emisji czerwonej (*II* na rys. 8a i b) nie wykazuje przesunięcia pików przy pomiarach metodą wybierania czasowego (rys. 8d), co świadczy o tym, że nie zależy ono od odległości wzajemnych atomów tworzących pary. Wiąże się to z tym, że kompleks Zn-O lub Cd-O będący pułapką elektronową jest przed wychwytem elektronu elektrobojętny, co po-

ciąga za sobą zniknięcie wyrazu Coulombowskiego we wzorze (3), a zatem uniezależnienie energii emitowanej przy rekombinacji promienistej od odległości r między atomami par. To też jest powodem, że serie ostrych linii związanych z widmem parowym zielonej luminescencji nie pojawiają się w widmach parowych czerwonej luminescencji.

Pasma luminescencji czerwonej obu rodzajów są bardzo szerokie w związku z silnym sprzężeniem fononowym elektronu wychwyczonego przez głęboką pułapkę. Ich kształty i szerokości połówkowe (około 135 meV) są w przybliżeniu takie same. Piki tych pasm są oddalone od siebie na skali energii o 25 meV przy domieszkowaniu kryształów GaP cynkiem i tlenem i o 60 meV przy domieszkowaniu kadmem i tlenem. Powoduje to znaczne przekrywanie się tych pasm.

Opisane wyżej rodzaje rekombinacji promienistej różnią się zasadniczo czasami zaniku czerwonej luminescencji. Rekombinacja ekscytynowa wiąże się z luminescencją zanikającą wykładniczo z czasem zaniku od 90 ns do 560 ns, podczas gdy rekombinacja parowa wiąże się z luminescencją długotrwałą o czasie trwania do 10 ms i zaniku niewykładniczym. Czynniki decydującymi o wystąpieniu w niskotemperaturowej luminescencji czerwonej GaP widma parowego lub ekscytynowego są koncentracje neutralnych akceptorów w kryształach oraz natężenie źródła pobudzającego kryształ do świecenia. Gdy koncentracja neutralnych akceptorów jest mała — przeważa widmo ekscytynowe, gdy duża — widmo parowe. Ponadto silne pobudzenie kryształu sprzyja powstawaniu widma ekscytynowego podczas gdy słabe pobudzenie — powstawaniu widma parowego.

- B. W temperaturach wysokich $T \geq 80^\circ\text{K}$ przeważa zdecydowanie luminescencja o charakterze ekscytynowym i to niezależnie od koncentracji akceptorów neutralnych, jak i od natężenia źródła pobudzającego kryształ. Luminescencja ta jest wywołana rekombinacją ekscytynu związanego z parą donor-akceptor, utworzoną przez atomy będące najbliższymi sąsiadami w sieci krystalicznej. Czasy zaniku luminescencji maleją przy tym ze wzrostem temperatury, natomiast charakter zaniku staje się wykładniczy.
- C. Fotoluminescencja GaP w podczerwieni, występująca nie tylko przy domieszkowaniu cynkiem i tlenem lub kadmem i tlenem, ale również przy domieszkowaniu węglem i tlenem, ma charakter rekombinacji parowej [30] podobnej do rekombinacji warunkującej luminescencję zieloną. Położenie poszczególnych linii na skali energii określa przy tym wzór (3).

Zmierzone jednak w pracy [30] widma składają się ze znacznie większej liczby linii niż to by wynikało z liczby powłok utworzonych przez jednakowo odległe od siebie atomy domieszki wiążących się w pary. Żeby wyjaśnić tę rozbieżność, zaproponowano w pracach [87, 88], aby uważać ładunek nośników związanych z donorami i akceptorami two-

rzącymi pary za rozłożony w przestrzeni w sposób ciągły z określoną symetrią, co powoduje pojawienie się oddziaływań elektrycznych o charakterze multipolowym. Konkretnie obliczenia wykonane dla jonów domieszkowych cynku, węgla oraz tlenu dają wyniki zgodne z danymi doświadczalnymi, z błędem nie przekraczającym kilka meV.

Wiele aktualnie badanych zagadnień wiążących się ze zjawiskami rekombinacji promienistej w GaP dotyczy domieszek izoelektronowych z grupy V: azotu i bizmutu. Domieszki te można uważać za pułapki elektronowe o następującym mechanizmie wiązania elektronów [89]. Atom domieszki izoelektronowej elektrobojętny podstawiający się w sieci za jeden z atomów kryształu półprzewodnikowego, wytwarza w sieci krystalicznej dół potencjału, który może oddziaływać na elektrony z pasma przewodnictwa albo siłami przyciągającymi albo siłami odpychającymi. Rodzaj oddziaływania, które nie jest oddziaływaniem coulombowskim i ma charakter sił krótkiego zasięgu zależy przy tym między innymi od tego, jakie jest powinowactwo elektronowe (*electron affinity*) lub potencjał jonizacyjny domieszki izoelektronowej w stosunku do wartości tych wielkości dla atomu sieci półprzewodnika, który ta domieszka zastępuje. Gdy oddziaływanie między domieszką a elektronem przewodnictwa ma charakter sił odpychających, to domieszka ta działa przyciągająco na dziury znajdujące się w kryształach. Atomy azotu w GaP wychwytyują elektrony, natomiast atomy bizmutu — dziury. Oba te rodzaje atomów izoelektronowych zastępują w sieci krystalicznej atomy fosforu, przy czym bizmut jest głębszą pułapką niż azot. Gdy jednak nośnik ładunku zostanie wychwycony przez domieszkę izoelektronową, to nośnik drugiego rodzaju będzie już przyciągany zwykłymi siłami coulombowskimi, przez co powstaje ekscyton związany z domieszką izoelektronową. Ponieważ funkcja falowa układu „atom azotu i związany z nim ekscyton” jest bardzo podobna do funkcji falowej akceptora, często nazywa się atomy w GaP akceptorami izoelektronowymi. Analogicznie — atomy bizmutu nazywane są donorami izoelektronowymi [89]. Energie wiązania ekscytonów dla azotu i bizmutu w GaP wynoszą odpowiednio 11 meV i 97 meV [43].

Nie wszystkie izoelektronowe atomy wytwarzają w GaP centra wychwytywania nośników o dyskretnych poziomach energetycznych. I tak np. dodanie arsenu do fosforu galu powoduje powstanie kryształu mieszanego, przy czym w miarę wzrostu koncentracji atomów As następuje ciągła zmiana szerokości pasma energii zabronionych całego kryształu od wartości odpowiadającej czystemu GaP do wartości właściwej dla czystego GaAs. Żeby atom izoelektronowy mógł być pułapką w kryształach, musi on wywoływać znaczne lokalne zmiany właściwości kryształu. Z tym jednak wiąże się trudność uzyskania dużych koncentracji takich atomów izoelektronowych. Dla bizmutu np. maksymalne uzyskiwane koncentracje nie przekraczały 10^{18} cm^{-3} [89].

Jak już wspomniano wyżej przy okazji wyjaśnienia mechanizmu powstawania linii A i B w widmie fotoluminescencji czystego GaP, właśnie rekombinacja promienista ekscytonu związanego z atomami azotu o koncentracji około $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ jest przyczyną powstawania tych ostrych linii widmowych.

Przejścia rekombinacyjne wywołujące powstanie linii *A* i *B* są przy tym przejściami elektronowymi bez udziału fononów [10].

Przy wzroście koncentracji azotu w GaP pojawiają się w widmie fotoluminescencyjnym dodatkowe linie odpowiadające rekombinacji bez udziału fononów, nazywane zwykle liniami NN_1 , NN_2 itd. [89]. Linie te odpowiadają rekombinacji nośników związanych z parą atomów azotu będących najbliższymi sąsiadami w sieci krystalicznej, drugimi najbliższymi sąsiadami itd. Linie parowe odgrywają bardzo małą rolę w luminescencji GaP w temperaturach pokojowych, gdyż liczba par związanych atomów azotu maleje ze wzrostem temperatury. Ich badanie ma jednak znaczenie ze względu na to, że porównanie tych linii z linią *A* pozwala określić koncentrację azotu w GaP [90], której nie można ustalić metodami elektrycznymi.

Teoretyczne rozwinięcie i uzasadnienie opisanego wyżej mechanizmu wychwytu elektronu przez azot i przebiegu ekscytonowej rekombinacji promienistej w GaP domieszkowanym azotem, przedstawiono w pracy [91].

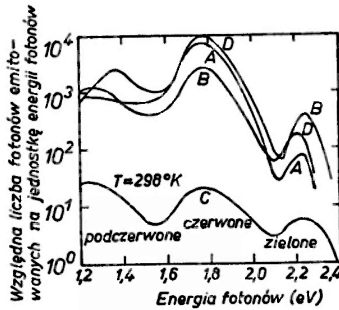
Ostatnio [92] stwierdzono nowe zjawisko związane z rekombinacją promienistą nośników ładunku w GaP domieszkowanym azotem. Polega ono na tym, że w niskich temperaturach ($T \leq 4,2^\circ\text{K}$) i przy dużym natężeniu światła pobudzającego pojawiają się w widmie luminescencji zielonej tzw. linie A^* i B^* , które zachowują się nieco inaczej niż opisanie wyżej linie *A* i *B*. Przypisano je rekombinacji molekularnego ekscytonu związanego z azotem. Ekscyton ten składa się z dwóch elektronów o antyrównoległych spinach i z dwóch dziur.

Interesujące wyniki uzyskuje się z badania widm fotoluminescencji GaP domieszkowanego jednym z donorów S, Se, Te i jednocześnie bizmutem [43]. Okazuje się, że bizmut może być pułapką dla dziur, które następnie rekombinują z elektronami związanymi z odległymi od atomu bizmutu donorami, dając emisję światła zielonego w postaci widm parowych. Jest to sytuacja podobna do opisanego już wyżej mechanizmu rekombinacji parowej „kompleks Zn-O — akceptor Zn” prowadzącej do emisji światła czerwonego z tym, że teraz elektroobojętny atom domieszki izoelektronowej wychwytuje dziurę, z energią wiązania 40 ± 1 meV. Badanie wpływu koncentracji domieszek na wydajność niskotemperaturowej luminescencji tego typu kryształów GaP doprowadziło do ustalenia granicznej koncentracji około 10^{18} cm⁻³ donorów lub akceptorów, powyżej której wydajność ta gwałtownie maleje [93]. Badania natomiast fotoluminescencji kryształów GaP domieszkowanych tylko bizmutem [61] wykazują podobną strukturę widma ekscytonowego (linie *A* i *B*), jak to ma miejsce w przypadku domieszkowania azotem.

Ponieważ wydajność zielonego świecenia GaP domieszkowanego bizmutem maleje bardzo szybko ze wzrostem temperatury i jest mniejsza od wydajności uzyskiwanej przy domieszkowaniu azotem, bizmut, według aktualnego stanu badań, nie ma większego znaczenia jako domieszka sprzyjająca zielonej luminescencji GaP w temperaturach pokojowych.

Przedstawione wyżej mechanizmy luminescencji GaP są oparte głównie na badaniach widm foto- czy katodoluminescencji. Okazuje się [10], że mechanizmy

te pozostają ważne i w przypadku elektroluminescencji GaP. Badając elektroluminescencję GaP [67] wykryto trzy pasma emisji w zakresach fal pokrywających się z pasmami znanymi już z badań fotoluminescencyjnych. Wykresy elektroluminescencji GaP dla temperatury pokojowej przedstawiono na rys. 9. Emisja w podczerwieni i pasmo czerwone są związane z rekombinacją nośników



Rys. 9. Widma EL GaP dla czterech rodzajów diod dyfuzyjnych, otrzymane przy prądzie 5 mA płynącym przez każdą z diod [67]

związanych z kompleksami donor-akceptor, czy parami kompleks donor-akceptor-swobodny akceptor. Elektroluminescencja zielona natomiast jest związana albo z rekombinacją parową donor-akceptor, albo z rekombinacją ekscytonu związanego z punktowym defektem sieci, albo też z rekombinacją swobodnych dziur z elektronami atomów donorowych.

4. Charakterystyki napięciowe rekombinacji promienistej w GaP

Najważniejsze prace teoretyczne i doświadczalne dotyczące problemu kinetyki rekombinacji promienistej w GaP wykonano w drugiej połowie lat 60. [67], [94—101].

Dla fosorku galu problem kinetyki rekombinacji promienistej trudniej rozwiązać w odniesieniu do elektroluminescencji czerwonej niż dla świecenia zielonego. Wynika to z tego, że przyczyną czerwonego świecenia GaP jest rekombinacja nośników związanych z głębokimi poziomami domieszkowymi. Świecenie zielone natomiast, zwłaszcza w temperaturze pokojowej, jest spowodowane w przeważającej ilości przypadków rekombinacją ekscytonów związanych z atomami azotu, będącymi w GaP punktowymi defektami sieci krystalicznej o płytkich poziomach energetycznych. Zgodnie z teorią rekombinacyjną Saha — Noyce'a — Shockleya opracowaną ogólnie dla mechanizmu rekombinacji poprzez defekty punktowe sieci [104], natężenie elektroluminescencji zielonej GaP jest niezależnie od wartości panującego na złączu $p-n$ napięcia V proporcjonalne do $\exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$. Stwierdzono to doświadczalnie zarówno dla diod GaP wykonanych techniką dyfuzji [67], jak i dla diod epitaksjalnych [98].

Odpowiednia zależność dla elektroluminescencji czerwonej jest nieco bardziej złożona i mniej jednoznacznie sprawdzona doświadczalnie. Przeprowadzone ostatnio [97] w kryształach GaP badania zależności czasów relaksacji promienistej τ zachodzącej w niskich temperaturach między elektronami związanymi z donorami i dziurami związanymi z akceptorami wykazały, że dla elektroluminescencji zielonej τ jest malejącą funkcją energii promieniowanych fotonów, podczas gdy dla elektroluminescencji czerwonej τ w granicach błędu pomiarowego nie zależy w ogóle od energii fotonów. Fakt ten również dowodzi wspomnianej różnicy w kinetyce elektroluminescencji GaP w obu pasmach emisji charakterystycznych dla tego półprzewodnika.

Opracowane do tej pory teorie opisujące kinetykę rekombinacji nośników związanych z głębokimi domieszkowymi poziomami energetycznymi w półprzewodnikach dają wystarczającą zgodność teoretycznych przewidywań z danymi doświadczalnymi tylko w zakresie pewnych, właściwych dla danej teorii warunków eksperymentu. Wynikiem teorii są między innymi teoretyczne zależności określające natężenie luminescencji danego półprzewodnika:

- a) od czasu, jaki upłynął po zakończeniu procesu pobudzania kryształu,
- b) od energii emitowanych fotonów,
- c) od napięcia panującego w złączu $p-n$, czy też,
- d) od współrzędnej punktu świecącego na przekroju poprzecznym tego złącza.

Ponieważ z punktu widzenia technologii diod elektroluminescencyjnych najważniejsze są dwie ostatnie zależności, w niniejszym paragrafie zostanie dokonany przegląd istniejących teorii opisujących kinetykę rekombinacji promienistej w GaP głównie pod kątem widzenia tych zależności.

Pierwsza teoria podana przez Morgana [94] dotyczy rekombinacji promienistej nośników w obszarze ładunku przestrzennego złącza $p-n$. Podstawowe założenie tej teorii polega na tym, że uważa się iż energia quasi-poziomów Fermiego dla elektronów i dla dziur mają wartości stałe w całym obszarze ładunku przestrzennego w złączu, oraz że wartości te są równe wartościom energii Fermiego odpowiednio po stronie n i po stronie p złącza. Założenie to oznacza, że spadki potencjałów związane z przepływem prądu są pomijalne w całym obszarze tego złącza. Opierając się następnie na teorii Saha — Noyce'a — Shockleya, Morgan wyprowadził drogą prostych rozważań statystycznych wzory określające natężenie prądu rekombinacyjnego płynącego w złączu przez głęboki poziom domieszkowy. Z wzorów tych wynika następująca proporcjonalność między prądem rekombinacyjnym I_R a napięciem V panującym na złączu:

$$I_R \sim \exp\left(\frac{eV}{\beta kT}\right), \quad (4)$$

gdzie β jest współczynnikiem przyjmującym wartości 1, 2 lub > 2 — w zależności od napięcia V .

Jeżeli otrzymaną w ten sposób wartość natężenia prądu rekombinacyjnego przemnożymy przez prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej η , określone

stosunkiem liczby promienistych przejść rekombinacyjnych do całkowitej liczby przejść rekombinacyjnych, to otrzymamy taką samą proporcjonalność między natężeniem światła emitowanego przez diodę elektroluminescencyjną a napięciem panującym na złączu $p-n$ tej diody. Wykres zależności:

$$\ln L = f(V), \quad (5)$$

gdzie: L jest natężeniem elektroluminescencji, a V napięciem na złączu, ma według teorii Morgana dwa charakterystyczne załamania odpowiadające zmianom wartości β od 1 do 2 i od 2 do wartości większej niż 2. Pierwsze załamanie występuje przy napięciu $V = V_k$, przy czym iloczyn V_k przez nabój elementarny e jest w przybliżeniu równy podwójnej wartości energii głębokiego centrum domieszkowego mierzonej od połowy pasma energii zabronionych. Drugie załamanie charakterystyki występuje przy napięciu $V = V_d > V_k$, gdzie V_d jest związane z szerokością całego pasma energii zabronionych, z masą efektywną nośników i stosunkiem przekrojów czynnych na wychwyt dziur i wychwyt elektronów dla głębokiego centrum domieszkowego. Teoria Morgana została pierwotnie potwierdzona doświadczalnie w temperaturze pokojowej dla dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych wykonanych z arsenku galu domieszkowanego cynkiem i miedzią, odgrywającą w tej substancji rolę głębokiego centrum akceptorowego [106]. Następnie w pracy [99] potwierdzono ją dla diod epitaksjalnych wykonanych z fosforu galu domieszkowanego tlenem i cynkiem. Pomiary elektroluminescencji tych diod przeprowadzone w temperaturze pokojowej wykazały jednak istnienie tylko jednego punktu załamania charakterystyki elektroluminescencyjnej (5), występującego przy napięciu $V_k = 1,71$ V.

Teoria Morgana daje też dobre wyniki w zastosowaniu do opisu czerwonej i zielonej elektroluminescencji GaP, w którym złącza zostały wytworzone w czasie wzrostu kryształu (*built-in junctions*) [109].

Następną teorią dotyczącą rekombinacji promienistej poprzez głębokie poziomy domieszkowe w złączu $p-n$ podał Nelson [96]. Teoria ta powstała w związku z tym, że badanie rozkładu przestrzennego elektroluminescencji złącza $p-n$ w fosforu galu wykazało, że rekombinacja promienista w tym materiale powstaje w obszarze dyfuzji nośników ładunku, a więc poza obszarem ładunku przestrzennego [67]. Ponadto stwierdzono zmiany przestrzennego rozkładu elektroluminescencji w funkcji napięcia panującego na złączu, czego teoria Morgana nie uwzględniała.

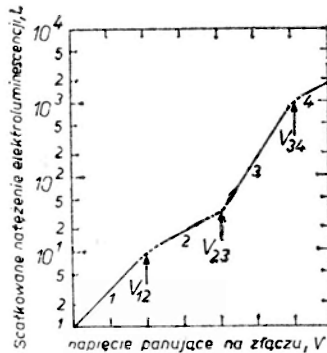
Podstawowym elementem teorii Nelsona jest odpowiednie ułożenie, a następnie przybliżone rozwiązanie równania ciągłości ładunku elektrycznego

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0, \quad (6)$$

gdzie ρ jest gęstością objętościową ładunku, \vec{j} jest gęstością prądu płynącego w złączu $p-n$.

Przy konstruowaniu tego równania dla dziur i osobno dla elektronów uwzględniono w tej teorii efekty dyfuzji, dryftu i rekombinacji nośników. Równanie

ciągłości podano i w przybliżony sposób rozwiązano dla dwóch typów rekombinacji: dla rekombinacji typu Shockleya — Readera-Halla [107, 108], w czasie której rekombinują ze sobą elektron i dziura wychwycona przez te same punktowe defekty sieci krystalicznej o jednym poziomie energetycznym leżącym wewnątrz pasma energii zabronionych, oraz dla rekombinacji typu par donor-akceptor, opisanej już w poprzednim punkcie tego artykułu [67, 95]. Rozwiązania odnoszące się do obu tych rodzajów rekombinacji otrzymano dla obszaru dyfuzji nośników w złączu i dla szerokiego zakresu napięć polaryzują-



Rys. 10. Natężenie scałkowanej elektroluminescencji L wywołanej rekombinacją nośników poprzez głębokie poziomy domieszkowe, w funkcji napięcia na złączu [96]

cych to złącze w kierunku przewodzenia. Wyniki przeprowadzonych obliczeń prowadzą do następujących wniosków dotyczących kinetyki obu rodzajów rekombinacji nośników w złączu $p-n$ poprzez głębokie poziomy domieszkowe:

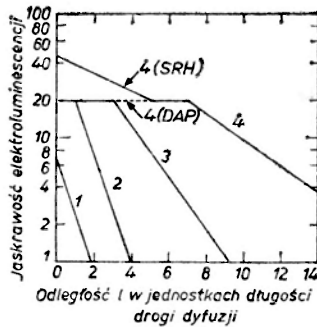
- Istnieją cztery zakresy sukcesywnie rosnących wartości napięcia polaryzującego V , w których przebiegi natężenia elektroluminescencji, scałkowanego po drodze prostopadłej do płaszczyzny złącza w granicach obszaru dyfuzji nośników są różne (rys. 10). Właściwości elektroluminescencyjne diody dla tych zakresów napięcia są określone przez wartości parametrów fizycznych występujących w równaniu ciągłości.
- Pierwszy zakres, nazwany zakresem rekombinacji liniowej, kontrolowanej przez procesy dyfuzyjne, charakteryzuje się niskim poziomem wstrzykiwania nośników. Nachylenie charakterystyki elektroluminescencyjnej (5) jest określone współczynnikiem β (patrz wzór (4)) o wartości 1.
- Zakres drugi charakteryzuje się mniejszym nachyleniem charakterystyki (5), gdyż współczynnik $\beta = 2$. Dla wartości napięć polaryzujących z tego zakresu, elektroluminescencja wiąże się z nasyceniem domieszkowych centrów rekombinacyjnych o głębokich poziomach energetycznych i zachodzi w obszarze złącza zbliżonym do warstwy ładunku przestrzennego.
- W zakresie trzecim, zwanym zakresem nasycenia rekombinacji kontrolowanej procesami dyfuzji i dryftu nośników, nachylenie charakterystyki (5) jest określone współczynnikiem $\beta = \frac{m}{m+1}$, gdzie stałą m określa się

z przebiegu prądowo-napięciowej charakterystyki diody elektroluminescencyjnej tzn. z zależności:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{mkT}\right). \quad (7)$$

Zakres ten rozpoczyna się od napięć, przy których pojawiają się znaczniejsze prądy dryftowe w złączu, tak że rekombinacja rozpoczyna się w obszarze leżącym w złączu poza obszarem dyfuzji, w którym to obszarze dla napięć z tego zakresu centra rekombinacyjne są już wysyczone. Współczynnik β dla tego zakresu jest na ogół równy $2/3$.

- e) Czwarty zakres charakteryzuje się wysokim poziomem wstrzykiwania nośników i jest ponownie zakresem o liniowej rekombinacji nośników, której teraz towarzyszy zjawisko modulacji konduktywności diody. Nachylenie charakterystyki (5) jest określone współczynnikiem $\beta = 2$.



Rys. 11. Typowy rozkład przestrzenny natężenia elektroluminescencji I , wywołanej rekombinacją nośników poprzez głębokie poziomy domieszkowe, dla czterech zakresów wartości napięcia na złączu. Mechanizmy rekombinacji Shockleya-Reada-Halla i rekombinacji parowej donor-akceptor dają taki sam rozkład przestrzenny w trzech pierwszych zakresach napięcia i różny rozkład w czwartym zakresie [96]

- f) Przestrzenny rozkład elektroluminescencji przedstawiony dla opisanych czterech obszarów wartości napięcia polaryzującego na rys. 11, jest dla rekombinacji typu Shockleya — Read-Halla i dla rekombinacji parowej taki sam w pierwszych trzech zakresach. W obszarze modulacji konduktywności rozkład przestrzenny elektroluminescencji jest nieco inny dla każdego z tych typów rekombinacji.

Teoria Nelsona została po raz pierwszy sprawdzona w pracy [67]. Otrzymane w tej pracy wyniki doświadczalne dla diod dyfuzyjnych wykonanych z GaP domieszkowanego tellurem, cynkiem i tlenem potwierdziły jej zgodność z doświadczeniem.

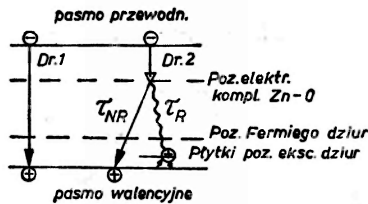
Ostatnio jednak w pracy [98] stwierdzono przy badaniu czerwonej luminescencji diod epitaksjalnych z GaP wykonanych drogą nałożenia warstwy n na podłożu typu p , że istnieją pewne odstępstwa od przewidywań tej teorii. Dotyczy to tych diod, których charakterystyka widmowa elektroluminescencji nie jest jednorodna i wykazuje występowanie jednocześnie pasm świecenia

czerwonego i zielonego, dla których przeważająca część energii jest emitowana w pasmie zielonym. Wyniki pomiarów względnego natężenia elektroluminescencji czerwonej w funkcji względnego natężenia EL zielonej wykazały istnienie dla dwóch grup badanych diod następujących wartości współczynników β określających nachylenie charakterystyki (5) dla EL czerwonej.

Grupa I: $\beta = 1, 2/3, 2$ — w trzech zakresach narastających wartości napięcia panującego na złączu, z punktami załamania charakterystyki, występującymi odpowiednio przy napięciach równych w przybliżeniu: 1,8 i 1,9 V.

Grupa II: $\beta = 2, 0,15$, z jednym punktem załamania przy napięciu 1,85 V. Wyniki te nie dadzą się wyjaśnić za pomocą żadnej z opracowanych do tej pory teorii.

Pewnym rozszerzeniem teorii Nelsona jest podana w pracy [101] trzecia z opracowanych dotychczas teorii czerwonej EL w GaP. Jak to już powyżej opi-



Rys. 12. Schematyczne przedstawienie modelu Rozenzweiga i innych [101] kinetyki czerwonej luminescencji GaP. Droga 1 reprezentuje wszystkie przejścia, które bocznikują przejście przez centrum rekombinacyjne. Droga 2 reprezentuje wychwytywanie elektronów nadmiarowych przez kompleksy Zn-O. Rekombinacja elektronów wychwytywanych odbywa się albo w procesie niepromienistym z czasem rekombinacji τ_{NR} , albo w procesie promienistym z czasem rekombinacji τ_R

sano, według teorii Nelsona elektrony nadmiarowe znajdujące się w pasmie przewodnictwa w GaP typu p mogą opaść do pasma walencyjnego tylko poprzez te centra rekombinacyjne, które uczestniczą w procesie EL czerwonej. Z tym wiąże się możliwość zablokowania dalszego wzrostu natężenia prądu rekombinacyjnego w momencie, gdy centra rekombinacyjne zostaną wypełnione wychwyconymi elektronami. Czas życia elektronów swobodnych rośnie przy tym nieograniczenie, a co za tym idzie — pojawia się wówczas efekt nasycenia natężenia elektroluminescencji. Ponieważ przy wysokich poziomach wstrzykiwania nośników (napięcie polaryzujące przekracza 1,9 V, a gęstość prądu płynącego przez diodę przekracza wartość $5 \cdot 10^2$ A/cm²) zaobserwowano odstępstwo od zgodnego z teorią Nelsona efektu nasycenia [101] — natężenie EL nie zmienia się eksponencjalnie ze zmianą napięcia, zaproponowano uzupełnienie drogi rekombinacyjnej nośników równoległym, nie nasycającym się przejściem zachodzącym poza zwykłymi centrami rekombinacyjnymi (rys. 12) i nie dającym wkładu do emisji promieniowania czerwonego. W wyniku tego uzupełnienia czas życia elektronów w złączu $p-n$ może pozostać skończony nawet wtedy, gdy centra rekombinacyjne zostaną wysyczone. W pracy [101] pokazano, że gdy w diodzie EL przeważa rekombinacja zachodząca po drodze

bocznikującej rekombinację poprzez centra, model zaproponowany przewiduje obserwowany nieeksponecjalny wzrost natężenia EL ze wzrostem napięcia. Gdy jednak przeważa rekombinacja poprzez centra wychwytu, model ten przewiduje poprzednio obserwowany eksponecjalny wzrost natężenia EL ze wzrostem napięcia. To właśnie jest przyczyną, że opisana teoria jest nieco ogólniejsza od teorii Nelsona. Doświadczenia przeprowadzone dla diod epitaksjalnych o maksymalnej wydajności kwantowej wykazały, że 80% wstrzykniętych poprzez złącze elektronów rekombinuje po drodze bocznikującej, nieproduktywnej z punktu widzenia emisji światła czerwonego.

5. Zakończenie

Pomiary i analiza zależności natężenia EL od napięcia oraz badanie przestrzennego rozkładu świecenia w złączu $p-n$ spolaryzowanym w kierunku przewodzenia są źródłami ważnych informacji dotyczących rekombinacji promienistej. Oprócz tego pewne światło na przebieg tych procesów w diodzie EL rzuca także badanie charakterystyk prądowo-napięciowych [39, 67], czy też badanie zjawiska przebiecia lawinowego przy wstecznej polaryzacji złącza [110, 111]. Problemy te jednak bardziej wiążą się z konkretnymi typami diod EL niż z ogólnymi właściwościami półprzewodnika, z którego się te diody wykonuje. Dlatego też problemy te będą szerzej opisane dopiero w pracy [105].

Na zakończenie niniejszego artykułu należy podkreślić, że badanie mechanizmów i kinetyki rekombinacji promienistej w półprzewodniku, z którego wykonuje się przyrządy optoelektroniczne, ma znaczenie nie tylko poznawcze, ale pomaga w uzyskaniu wyższych zewnętrznych wydajności kwantowych EL tych przyrządów.

Uzyskiwane w praktyce wydajności (tablica I), nawet dla najbardziej wydajnego czerwonego pasma emisji GaP, odbiegają jeszcze dość znacznie od wartości 11%, uzyskanej w temperaturze pokojowej przy pomiarach fotoluminescencji w GaP [67]. Dlatego też wydaje się, że są możliwości dalszego poprawienia już uzyskiwanych w praktyce wydajności kwantowych diod elektroluminescencyjnych.

Autor wyraża podziękowanie Panu Profesorowi B. Paszkowskiemu za życzliwe zainteresowanie się niniejszą pracą oraz Panom Doc. dr hab. W. Wardzyńskiemu i mgr inż. B. Darkowi za wnikliwe przeczytanie maszynopisu tej pracy i szereg cennych uwag.

Abstract: A general review of the up-to-date knowledge about the radiative recombination in gallium phosphide is given.

The basic physical properties of GaP related to optical radiative phenomena in this semiconducting material are described in the introductory part of this paper.

The experimental methods most frequently used in researches of radiative recombination in GaP are reviewed subsequently.

In the third part of this paper the fundamental mechanisms of light emission from gallium phosphide in the infrared and visible regions are described for photoluminescence and electroluminescence phenomena.

The last part covers the discussion of existing theories and recent experimental data related to the kinetics of radiative recombination in GaP.

Literatura

- [1] A. Świt, *Przyrządy półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa 1968.
- [2] B. Mroziwicz, III *Krajowe Sympozjum Elektroniki Półprzewodników*, Jaszowiec 1969.
- [3] H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Postępy Fizyki*, **20**, 63 (1969).
- [4] B. Mroziwicz, *Lasery półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa 1967.
- [5] M. H. Pilkuhn, *Phys. Status Solidi*, **25**, 9 (1968).
- [6] A. S. Epstein, N. Holonyak, *Science J.* (GB), **5**, 69 (1969).
- [7] M. R. Lorenz, *Science (USA)*, **159**, 1419 (1968).
- [8] D. G. Thomas, *Phys. Today (USA)*, **21**, 43 (1968).
- [9] P. R. Thornton, *The Physics of Electroluminescent Devices*, London 1967.
- [10] D. G. Thomas, *Brit. J. Appl. Phys.*, **2**, 637 (1969).
- [11] R. W. Brander, *Proc. IEE, Electronics*, **116**, 329 (1969).
- [12] R. M. Potter, J. M. Blank, A. Addamiano, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2253 (1969).
- [13] H. B. Maruska, J. I. Pankove, *Solid State Electronics (GB)*, **10**, 917 (1967).
- [14] M. R. Lorenz, *Trans. Metall. Soc. AIME (USA)*, **245**, 539 (1969).
- [15] R. H. Saul, J. Armstrong, W. H. Hackett Jr, *Appl. Phys. Letters*, **15**, 229 (1969).
- [16] R. A. Logan, H. G. White, W. Wiegmann, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 139 (1968).
- [17] C. Madelung, *Physics of III V Compounds*, J. Wiley, New York 1964.
- [18] A. Marcus Gray, *Phys. Status Solidi*, **37**, 11 (1970).
- [19] M. L. Cohen, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.*, **141**, 789 (1966).
- [20] F. H. Pollak, C. W. Higginbotham, M. Cardona, *J. Phys. Soc. Japan*, **21** Suppl. 20 (1966).
- [21] M. B. Panish, H. C. Casey Jr, *J. Appl. Phys.*, **40**, 163 (1969).
- [22] A. N. Pihtin, D. A. Jaśkow, *Fiz. Tverdogo Tela (USSR)*, **11**, 561 (1969).
- [23] A. M. Zykow, B. E. Samorukow, *Fiz. Tverdogo Tela (USSR)*, **11**, 3357 (1969).
- [24] D. F. Nelson, E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3337 (1968).
- [25] H. R. Philipp, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, **129**, 1550 (1963).
- [26] J. P. Walter, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **183**, 763 (1969).
- [27] M. R. Lorenz, G. D. Pettit, *J. Appl. Phys.*, **38**, 3983 (1967).
- [28] W. G. Spitzer, M. Gershenson, C. J. Frosch, D. F. Gibbs, *J. Phys. Chem. Solids (GB)*, **11**, 339 (1959).
- [29] C. H. Gooch, *Gallium Arsenide Lasers*, J. Wiley, London 1969.
- [30] P. J. Dean, C. H. Henry, C. J. Frosch, *Phys. Rev.*, **168**, 812 (1968).
- [31] E. F. Steigmeier, I. Kudman, *Phys. Rev.*, **141**, 767 (1966).
- [32] W. M. Muźdaba, A. J. Naszelskij, P. W. Tamarin, S. S. Szalyt, *Fiz. Tverdogo Tela (USSR)*, **10**, 2866 (1968).
- [33] C. H. Casey Jr, F. Ermanis, K. B. Wolfstirn, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2945 (1969).
- [34] M. L. Cohen, F. D. Bedard, *J. Appl. Phys.*, **39**, 75 (1968).
- [35] F. Ermanis, H. C. Casey Jr, K. Wolfstirn, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4856 (1968).
- [36] P. J. Dean, C. J. Frosch, C. H. Henry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5631 (1968).
- [37] P. J. Dean, C. H. Henry, *Phys. Rev.*, **176**, 928 (1968).
- [38] T. Miyauchi, H. Sonomura, N. Yamamoto, *Japan J. Appl. Phys.*, **8**, 886 (1969).
- [39] T. Miyauchi, H. Sonomura, N. Yamamoto, *Japan J. Appl. Phys.*, **8**, 711 (1969).
- [40] T. N. Morgan, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 819 (1968).
- [41] T. N. Morgan, T. S. Plaskett, G. D. Pettit, *Phys. Rev.*, **180**, 845 (1969).

- [42] A. Onton, *Phys. Rev.*, **186**, 786 (1969).
- [43] P. J. Dean, J. D. Cuthbert, R. Z. Lynch, *Phys. Rev.*, **179** 754 (1969).
- [44] W. J. Baseckij, N. A. Gorjunowa, O. G. Pieskow, G. F. Cholujanow, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **2**, 1028 (1968).
- [45] W. Hayes, H. F. Mac Donald, C. T. Sennet, *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, **2**, 2402 (1969).
- [46] W. G. Spitzer, W. Allred, S. E. Blum, R. J. Chicotka, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2589 (1969).
- [47] A. N. Pihtin, D. A. Yaskov, *Phys. Status Solidi*, **34**, 815 (1969).
- [48] J. W. Szmarcew, A. D. Remenjuk, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 1697 (1969), *ibid.* **4**, 195 (1970).
- [49] T. Niemyski, L. Szymański, B. Widaj, *Elektronika półprzewodników*, PWN, Warszawa 1969.
- [50] J. F. Miller, *Compound Semiconductors I*, Preparation of III V Compounds, Reinhold 1962.
- [51] L. C. Luther, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **116**, 374 (1969).
- [52] R. W. Thomas, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **116**, 1449 (1969).
- [53] T. S. Plaskett, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **116**, 1722 (1969).
- [54] R. C. Taylor, J. F. Woods, M. R. Lorenz, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5404 (1968).
- [55] J. J. Cuomo, R. J. Gambino, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **115**, 755 (1968).
- [56] S. E. Blum, R. J. Chicotka, B. K. Bischoff, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **115**, 324 (1968).
- [57] J. A. W. van der Does de Bye, R. C. Peters, *Philips Res. Rep. (Netherlands)*, **24** 210 (1969).
- [58] M. Gershenzon, F. A. Trumbore, R. M. Mikulyak, M. Kowalchik, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1528 (1965).
- [59] A. L. Mikaeljan, M. L. Ter-Mikaeljan, J. G. Gurkow, *Opticzeskije Generatory na Tverdom Tele*, Sow. Radio, 1967.
- [60] Y. Yafet, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **131**, 2405 (1963).
- [61] P. J. Dean, R. A. Faulkner, *Phys. Rev.*, **185**, 1064 (1969).
- [62] C. H. Henry, P. J. Dean, J. D. Cuthbert, *Phys. Rev.*, **166**, 754 (1968).
- [63] J. D. Cuthbert, C. H. Henry, P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **170**, 739 (1968).
- [64] G. V. Bunton, *Solid State Electronics (GB)*, **12**, 977 (1969).
- [65] B. Welber, T. N. Morgan, *Phys. Rev.*, **170**, 767 (1968).
- [66] J. D. Cuthbert, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **154**, 763 (1967).
- [67] M. Gershenzon, R. A. Logan, D. F. Nelson, *Phys. Rev.*, **149**, 580 (1966).
- [68] J. D. Cuthbert, D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1573 (1968).
- [69] M. Suffczyński, *Postępy Fizyki*, **19**, 651 (1968).
- [70] B. Darek, *Prace ITE PAN* nr 65, Warszawa 1969.
- [71] W. A. Thornton, *J. Electrochem. Soc. (USA)*, **116**, 286 (1969).
- [72] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, M. Gershenzon, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 163 (1963).
- [73] D. G. Thomas, M. Gershenzon, F. A. Trumbore, *Phys. Rev.*, **133**, A269 (1964).
- [74] D. G. Thomas, M. Gershenzon, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **131**, 2397 (1963).
- [75] F. E. Williams, *J. Phys. Chem. Solids (GB)*, **12**, 265 (1960).
- [76] A. S. Davydov, *Mechanika Kwantowa*, PWN, Warszawa 1967.
- [77] B. M. Aszkinadze, I. P. Krecu, S. L. Pyszkin, I. D. Jaroszeckij, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **2**, 1511 (1968).
- [78] B. M. Aszkinadze, S. M. Rywkin, I. D. Jaroszeckij, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 535 (1969).
- [79] A. T. Vink, A. J. Bosman, J. A. W. van der Does de Bye, R. C. Peters, *Solid state Commun. (GB)*, **7**, 1475, (1969).
- [80] F. E. Harper, B. W. Hakki, *J. Appl. Phys.*, **40**, 672 (1969).

- [81] M. Gershenzon, F. A. Trumbore, R. M. Mikulyak, M. Kowalchik, *J. Appl. Phys.*, **37**, 483 (1966).
- [82] D. F. Nelson, K. F. Rodgers, *Phys. Rev.*, **140**, A1667 (1965).
- [83] T. N. Morgan, B. Welber, R. N. Bhargava, *Phys. Rev.*, **166**, 751 (1968).
- [84] A. W. Belogłazow, R. Bindemann, B. M. Graczew, A. E. Junowicz, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 1608 (1969).
- [85] L. A. Angelowa, R. Bindemann, W. S. Wawiłow, W. M. Graczew, L. I. Marina, A. E. Junowicz, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 314 (1969).
- [86] W. W. Ostroborodowa, P. Dias, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 1573 (1969).
- [87] L. Patrick, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1685 (1968).
- [88] L. Patrick, *Phys. Rev.*, **180**, 794 (1969).
- [89] D. G. Thomas, *J. Phys. Soc. Japan*, **21** Suppl. 265 (1966).
- [90] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
- [91] R. A. Faulkner, *Phys. Rev.*, **175**, 991 (1968).
- [92] R. A. Faulkner, J. L. Merz, P. J. Dean, *Solid State Commun. (GB)*, **7**, 831 (1969).
- [93] J. C. Tsang, P. J. Dean, P. T. Landsberg, *Phys. Rev.*, **173**, 814 (1968).
- [94] T. N. Morgan, *Phys. Rev.*, **139**, A294 (1965).
- [95] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, W. M. Augustyniak, *Phys. Rev.*, **140**, A202 (1965).
- [96] D. F. Nelson, *Phys. Rev.*, **149**, 574 (1966).
- [97] A. N. Pihtin, D. A. Jaśkow, G. F. Glinkij, *Fiz. Tverdogo Tela (USSR)*, **12**, 386 (1970).
- [98] D. I. Kennedy, E. S. Koteles, W. A. Webb, *J. Appl. Phys.*, **40**, 875 (1969).
- [99] M. R. Lorenz, M. Pilkuhn, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4094 (1966).
- [100] M. R. Lorenz, T. N. Morgan, M. H. Pilkuhn, G. D. Pettit, *J. Phys. Soc. Japan*, **21** Suppl. 283 (1966).
- [101] W. Rosenzweig, W. H. Hackett Jr, J. S. Jayson, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4477 (1969).
- [102] A. I. Bobryszewa, S. A. Moskalenko, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow (USSR)*, **3**, 1601 (1969).
- [103] A. N. Pihtin, D. A. Jaśkow, *Fiz. Tverdogo Tela (USSR)*, **11**, 2213 (1969).
- [104] C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE*, **45**, 1228 (1957).
- [105] M. A. Herman, *Prace ITE PAN*, Warszawa 1970 (w przygotowaniu).
- [106] T. N. Morgan, M. Pilkuhn, H. Ruprecht, *Phys. Rev.*, **138**, A1551 (1965).
- [107] W. Shockley, W. T. Read Jr, *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [108] R. N. Hall, *Phys. Rev.*, **87**, 387 (1952).
- [109] M. H. Pilkuhn, L. M. Foster, *IBM J. Res. Developm. (USA)*, **10**, 122 (1966).
- [110] M. H. Pilkuhn, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3162 (1969).
- [111] W. Mönch, *Phys. Status Solidi*, **36**, 9 (1969).
- [112] B. Darek, M. A. Herman, L. Ilka, B. Pastuszka, *Elektronika (Poland)* **9**, 169. (1970).

Zbigniew Zboński, Juliusz Sworakowski

Institut Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

Prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym w stałych dielektrykach

Space-Charge-Limited Currents in Solid Dielectrics

1. Wstęp

Własności elektryczne stałych dielektryków są w ostatnich latach przedmiotem stale rosnącego zainteresowania, co niewątpliwie spowodowane jest ogromnym znaczeniem tej grupy materiałów w nowoczesnej technice.

W niniejszym artykule rozważane są substancje, w których stężenie termicznie generowanych nośników jest znikome, a więc związki o szerokiej strefie wzbronionej (ponad 1,5 eV), nazywane też często izolatorami. Są to zwykle kryształy jonowe (np. CdS, ZnO i inne) lub molekularne (do tej klasy należy większość tzw. „półprzewodników organicznych“, a także siarka, jod itp.). Wymienić tu trzeba również obszerną klasę substancji szklistych oraz związki wielkocząsteczkowe — polimery.

Ruchliwość nośników prądu w kryształach jonowych sięga często kilkuset $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; dla kryształów molekularnych wartości te nie przekraczają zwykle kilku $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, a w substancjach bezpostaciowych są jeszcze niższe (rzędu 10^{-2} — 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Rozważania nasze ograniczymy do substancji, w których ruchliwość nośników nie przekracza kilkunastu $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, co w istotny sposób upraszcza wywód ze względu na możliwość pominięcia dyfuzji nośników prądu. Opis procesów transportu w niniejszym artykule oparty jest na modelu pasmowym. Jak wykazano [1, 2], model ten może być stosowany przy ruchliwościach nośników wyższych od ok. 1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; niższe wartości wymagają użycia modeli, operujących przybliżeniem elektronu zlokalizowanego, tj. modelu tunelowego lub przeskokowego. Należy jednak zaznaczyć, że wzory i równania podane w dalszym ciągu tego artykułu są słuszne bez względu na wybór modelu opisującego ruch nośników.

Istotna różnica w charakterze przewodzenia prądu pomiędzy dielektrykami a półprzewodnikami i metalami spowodowana jest znikomą gęstością swobodnych nośników prądu generowanych termicznie w dielektrykach. Wprowadze-

nie nawet niewielkiej liczby nośników z zewnątrz powoduje powstanie nieskompensowanego ładunku elektrycznego, rozłożonego nierównomiernie wewnątrz badanej próbki. Prąd obserwowany po umieszczeniu dielektryka między elektrodami i przyłożeniu napięcia wywołany jest więc głównie przepływem nośników wstrzykniętych z elektrod lub też generowanych światłem o odpowiedniej długości fali.

Wielkość prądu w układzie jest określona bądź przez kinetykę procesów elektrodowych (tj. procesów związanych z dostarczeniem i przeniesieniem nośników przez granicę faz), bądź też przez szybkość przepływu nośników we wnętrzu próbki. Jeżeli procesy elektrodowe nie decydują o szybkości przepływu nośników, prąd zależy wyłącznie od rozkładu pola w próbce. Elektroda umożliwiająca spełnienie tego warunku nosi nazwę elektrody wstrzykującej (w literaturze anglosaskiej „*injecting contact*“). Granica faz między elektrodą i próbką stanowi w tym wypadku rezerwuuar nośników prądu. Prądy płynące w próbce, gdy co najmniej jedna z elektrod jest elektrodą wstrzykującą, noszą nazwę prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (*space-charge-limited currents* — SCLC) i — jak to będzie wykazane — nie stosują się do prawa Ohma.

Pomiary prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym mogą być przeprowadzone przy takim doborze elektrod, że tylko jedna z nich może wstrzykiwać nośniki; druga elektroda jest wówczas elektrodą obojętną, mającą za zadanie jedynie zbieranie nośników wychodzących z próbki. Rzadziej prowadzone są badania przy równoczesnym zastosowaniu elektrod wstrzykujących oba rodzaje nośników (jednoczesne wstrzykiwanie elektronów z elektrody ujemnej i dziur z dodatniej). Rozważania nasze ograniczymy do pierwszego przypadku, omawiając prądy nośników jednego znaku. Zależności matematyczne, opisujące prądy ograniczone tak dodatnim, jak i ujemnym ładunkiem przestrzennym są identyczne¹, toteż w dalszym ciągu rozważane będą wyłącznie prądy dziurowe dla płasko-równoległej geometrii próbki.

Podstawy teorii prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym przedstawili Mott i Gurney [3], a następnie rozbudowali Rose [4], Lampert [5], Mark i Helfrich [6, 7], oraz Many i współpracownicy [8] dla kryształów bez pułapek, oraz zawierających pułapki o różnych rozkładach energetycznych. Teoria ta została rozszerzona i sprawdzona doświadczalnie przez wielu badaczy. Przedstawiając podstawy teorii prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym opierać się będziemy głównie na koncepcjach cytowanych powyżej autorów.

Wyrażenia, opisujące zależność wielkości prądu w próbce od przyłożonego napięcia i parametrów próbki, znajdujące się przez rozwiązanie równania ciągłości prądu:

$$j(t) = \mu Q_f(x, t) F(x, t) + \frac{\epsilon \epsilon_0 \partial F(x, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

¹ Wymaga to jednak odpowiedniego doboru poziomu zerowego i zwrotu na skali energii. Dalej za punkt zerowy przyjęty zostanie skraj pasma w którym zachodzi transport nośników (tj. pasma walencyjnego w przypadku wstrzykiwania dziur i pasma przewodnictwa przy wstrzykiwaniu elektronów). Dodatni kierunek odpowiada posuwaniu się w głąb pasma.

oraz równania Poissona, które dla przyjętej geometrii próbki przyjmuje postać:

$$\frac{\partial F(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho(x, t)}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (2)$$

W podanych powyżej wzorach μ oznacza ruchliwość unoszenia nośników prądu (przyjmujemy, że nie zależy ona od natężenia pola elektrycznego), $\rho_f(x, t)$ oraz $\rho(x, t)$ są odpowiednio gęstością swobodnego ładunku w pasmie, oraz całkowitą gęstością nadmiarowego ładunku w rozpatrywanym punkcie, zaś $F(x, t)$ jest lokalną wartością natężenia pola elektrycznego; x oznacza odległość od elektrody wstrzykującej, zaś t — czas liczony od momentu wstrzyknięcia pierwszych nośników do próbki. We wzorach zaznaczono, że zarówno gęstość nadmiarowego ładunku, jak i potencjał i natężenie pola zmieniają się w zależności od położenia rozpatrywanego punktu w kryształ; wielkości te są również funkcjami czasu.

Istnienie nierównomiernego rozkładu gęstości ładunku powoduje pojawienie się prądu dyfuzyjnego, dążącego do wyrównania gęstości nośników w próbce. Efekt ten jest istotny w substancjach o dużej ruchliwości nośników; w związkach o niewielkiej ruchliwości, do jakich ograniczyliśmy nasze rozważania, wpływ dyfuzji nośników może być z dobrym przybliżeniem pominięty [7, 9].

Jak to już zaznaczono poprzednio, warstwa powierzchniowa próbki, tworząca kontakt z elektrodą wstrzykującą, dysponuje znacznie większym ładunkiem od tego, jaki może przepłynąć przez kryształ przy danym napięciu. Zwykle przyjmuje się, że $\rho(0, t) = \infty$. Zauważmy², że warunek ten implikuje warunek na natężenie pola elektrycznego na elektrodzie wstrzykującej: $F(0, t) = 0$.

Rozwiązanie, prowadzące do analitycznej postaci zależności prądu płynącego przez próbkę od napięcia jest dużo prostsze, jeżeli rozważane są jedynie prądy płynące przez próbkę po osiągnięciu stanu równowagi termicznej między swobodnymi nośnikami wędrującymi pod wpływem pola elektrycznego, a nośnikami schwytanymi w pułapkach. Rozwiązanie dla prądów niestacjonarnych jest bardziej skomplikowane. Wydaje się więc celowe rozpatrywać oba te przypadki oddzielnie.

2. Stacjonarne prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym

Jeżeli próbka dielektryka zetknięta zostanie z dwiema elektrodami, z których jedna jest elektrodą wstrzykującą i przyłożone zostanie napięcie umożliwiające przepływ wstrzykniętych nośników, w obwodzie pomiarowym popłynie prąd, którego wielkość będzie od czasu, jaki upłynie od chwili przyłożenia napięcia, dążąc do wartości stacjonarnej. W stanie stacjonarnym w równaniu ciągłości prądu (1) nie występuje człon opisujący prąd przesunięcia,

² Por. [4]; jakościowo ujmując, skończone wartości $F(0, t)$ przy nieskończeniu wielkich gęstościach ładunku na elektrodzie musiałyby prowadzić do przepływu nieskończenie wielkich prądów.

a gęstość ładunku i natężenie pola są jedynie funkcjami położenia rozpatrywanego punktu. Równanie (1) można wówczas przepisać w postaci:

$$j = \mu e_f(x) F(x). \quad (1a)$$

Jak wiadomo, stężenie swobodnych nośników prądu w jednorodnej próbce, w której przeważają nośniki generowane termicznie, dane jest równaniem:

$$n_f^0 = N_b \exp\left(\frac{E_f^0}{kT}\right), \quad (3)$$

gdzie N_b jest efektywną gęstością stanów w pasmie, zaś E_f^0 — energią „termodynamicznego“ poziomu Fermiego. W dielektryku, w którym stężenie nośników wstrzykniętych z elektrody nie jest jednakowe w każdym punkcie próbki, równanie (3) nie może być stosowane. Można jednak napisać analogiczną zależność, w której wyrażenie E_f^0 zostanie zastąpione wielkością $E_f(x)$, zwaną quasi-stacjonarnym poziomem Fermiego. Położenie tego nowego poziomu względem brzegu pasma zależy od współrzędnej liniowej rozpatrywanego punktu; mamy więc:

$$n_f(x) = N_b \exp\left(\frac{E_f(x)}{kT}\right). \quad (4)$$

W rzeczywistym kryształ, w którym istnieją stany pułapkowe utworzone bądź to przez defekty strukturalne, bądź przez obce domieszki, jedynie niewielka część wstrzykniętych nośników bierze udział w procesie przewodzenia. Na początek rozpatrzmy jednak kryształ idealny, w którym nie występują pułapki.

2.1. Dielektryk bez stanów pułapkowych

W próbce nie zawierającej pułapek wszystkie wstrzyknięte nośniki uczestniczą w procesie przewodzenia prądu, tzn. $e(x) = e_f(x)$. Z równań (1a) i (2) otrzymujemy wówczas:

$$j = \varepsilon \varepsilon_0 \mu F(x) \frac{dF(x)}{dx}. \quad (5)$$

Rozwiązanie tego równania przy warunku $F(0) = 0$ dane jest równaniem:

$$F(x) = \left(\frac{2jx}{\varepsilon \varepsilon_0 \mu}\right)^{1/2}. \quad (6)$$

Ponieważ zaś

$$\int_0^D F(x) dx = V, \quad (7)$$

przeto po prostych przekształceniach otrzymujemy ostatecznie:

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \varepsilon_0 \frac{V^2}{D^3}, \quad (8)$$

gdzie V oznacza bezwzględną wartość przyłożonego napięcia, zaś D jest grubością próbki. Równanie (8) otrzymane zostało po raz pierwszy przez Motta i Gurneya [3].

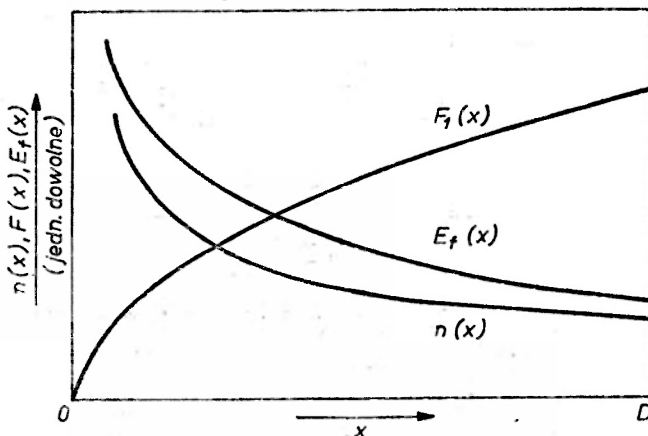
Rozpatrzmy rozkład natężenia pola elektrycznego i gęstości nośników w próbce podczas przepływu prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym. Z równań (6) i (8) otrzymujemy:

$$F(x) = \frac{3V}{2D^{3/2}} x^{1/2}. \quad (9)$$

Zróżniczkowanie powyższej zależności i wykorzystanie równania Poissona daje

$$\rho(x) = \frac{3\epsilon\epsilon_0 V}{4D^{1/2}} x^{-1/2}. \quad (10)$$

Zależności (9) i (10) przedstawione są schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Rozkład natężenia pola $F(x)$ i gęstości ładunku $\rho(x)$ oraz położenie poziomu Fermiego $E_f(x)$ w dielektryku pozbawionym pułapek

2.2. Dielektryk ze stanami pułapkowymi

Wzór (8), słuszny w próbkach bez stanów pułapkowych, może być stosowany w układach rzeczywistych jedynie w szczególnych przypadkach. Z reguły w procesach przewodzenia pułapki odgrywają dużą rolę.

Ze względu na czas przebywania nośników prądu w pułapkach mówimy o stanach płytkich i głębokich. Dla pułapek płytkich czas uwalniania nośnika jest znacznie krótszy od czasu trwania pomiaru. W przypadku prądów stacjonarnych pułapkami płytkimi są stany leżące (w skali energii) ponad poziomem Fermiego, pułapkami głębokimi zaś — stany leżące pod poziomem Fermiego. Rozważmy wpływ, jaki wywierają pułapki obu tych rodzajów na prąd płynący przez próbkę.

2.2.1. Pułapki płytkie

Obecność pułapek powoduje, że pewna część nośników jest przez nie wychwytywana i nie uczestniczy w procesie przewodzenia. W tym wypadku, chcąc znaleźć zależność prądu od napięcia musimy określić dla każdej ilości wstrzykniętych nośników stosunek stężeń nośników w pasmie i w pułapkach.

Stężenie pułapek, rozłożonych w przedziale energii $(E, E + dE)$ określone jest funkcją $h(E)$, opisującą energetyczny rozkład stanów pułapkowych

$$dH = h(E) dE, \quad (11)$$

gdzie H jest przestrzenną gęstością stanów pułapkowych. Stężenie nośników znajdujących się w pułapkach podane jest zależnością, wynikającą z zastosowania statystyki Fermiego-Diraca do opisu nośników pułapkowanych:

$$dn_i(E, x) = f(E, x) dH = \frac{h(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f(x)}{kT}\right)}, \quad (12)$$

gdzie $f(E, x)$ jest funkcją rozkładu Fermiego-Diraca.

Jeżeli w próbce występuje pasmo pułapkowe w przedziale energii (E_a, E_g) , całkowite stężenie nośników w pułapkach wyniesie:

$$n_i(x) = \int_{E_a}^{E_g} \frac{h(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f(x)}{kT}\right)}. \quad (12a)$$

Liczba nośników, znajdujących się w pułapkach jest zwykle dużo większa od liczby swobodnych nośników w pasmie; możemy przeto uważać, że $n_i(x)$ jest w przybliżeniu równe całkowitemu stężeniu nadmiarowych nośników w danym punkcie³ ($n_i(x) \approx n(x)$). Dopóki więc $E_a > E_f(x)$, mamy w przybliżeniu:

$$n_i(x) = \int_{E_a}^{E_g} h(E) \exp\left(\frac{E_f(x) - E}{kT}\right) dE, \quad (13)$$

skąd, po uwzględnieniu (4), otrzymujemy równanie:

$$n_i(x) = \frac{n_f(x)}{N_b} \int_{E_a}^{E_g} h(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE, \quad (14)$$

które wraz z (1a) i (2) prowadzi do wyrażenia:

$$j = \varepsilon \varepsilon_0 \mu \Theta F(x) \frac{dF(x)}{dx}. \quad (15)$$

³ Zwróćmy uwagę, że ze względu na równość $\varrho(x) = en(x)$ spełniona jest także zależność: $\varrho^i(x) \approx \varrho(x)$.

Parametr Θ zdefiniowany został następująco:

$$\Theta = \frac{\varrho_f(x)}{\varrho_t(x)} = \frac{N_b}{\int_{E_a}^{E_g} h(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} \quad (16)$$

Rozwiązanie równania (15) daje, jak poprzednio:

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \varepsilon_0 \Theta \frac{V^2}{D^3} \quad (17)$$

Równanie powyższe nie stanowi jeszcze ostatecznego rozwiązania problemu, nie znamy bowiem wielkości parametru Θ , który zależy od energetycznego rozkładu pułapek w strefie wzbronionej. Znajomość tego parametru uzależniona jest od rozwiązania całki w równaniu (16). Szereg rozwiązań dla różnych postaci funkcji $h(E)$ podany został w [10]. W tym miejscu omówione zostaną jedynie rozwiązania otrzymane dla dwóch przypadków najczęściej spotykanych: monoenergetycznego poziomu pułapkowego o głębokości E_t [5], oraz tzw. „rozmytego poziomu pułapkowego“ [11], tj. pasma pułapek rozłożonego w przedziale energii (E_a, E_g) zgodnie z równaniem:

$$h(E) = h(E_t) \exp\left(-\frac{|E - E_t|}{kT_c}\right) \quad (18)$$

E_t oznacza tu energię maksimum rozkładu pułapek, zaś T_c jest tzw. charakterystyczną temperaturą rozkładu.

W pierwszym przypadku rozwiązanie ma postać:

$$\Theta = \frac{N_b}{H} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (19)$$

Rozwiązanie drugiego przypadku można przedstawić równaniem:

$$\Theta = \frac{N_b(l-1)}{h(E_t) \cdot kT_c} \exp\left(\frac{E_t - E_a}{kT_c}\right) \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (20)$$

gdzie l oznacza iloraz T_c/T .

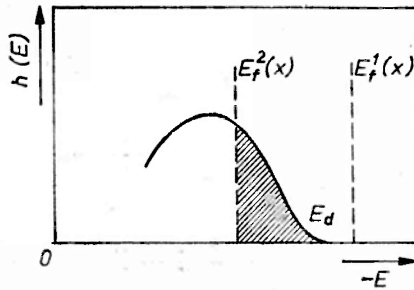
Jeżeli w doświadczalnie wyznaczonej charakterystyce prądowo-napięciowej występuje gałąź, w której prąd jest proporcjonalny do kwadratu przyłożonego napięcia, wzory powyższe pozwalają wyznaczyć głębokość pułapek oraz oszacować ich gęstość na podstawie pomiarów natężenia prądu w różnych temperaturach.

2.2.2. Pułapki głębokie

Ze statystyki Fermiego-Diraca wynika, że prawdopodobieństwo uwolnienia nośnika z głębokiej pułapki jest znikome. Można przeto rozpatrywać głębokie stany pułapkowe jako całkowicie i nieodwracalnie zajęte. Wynika stąd, że jeżeli wszystkie pułapki w próbce znajdują się poniżej poziomu Fermiego, próbkę można rozpatrywać, jako wolną od pułapek i stosować wzór Motta i Gurneya

(równanie (8)). Częściej jednak mamy do czynienia z przypadkiem, gdy tylko część pułapek znajduje się pod poziomem Fermiego, reszta zaś to pułapki płytkie.

Jak wynika ze wzoru (4), położenie quasi-stacjonarnego poziomu Fermiego zależy od ilości swobodnych nośników wstrzykniętych do pasma przewodzącego. Wraz ze wzrastającym napięciem stężenie wstrzykniętych nośników wzrasta, rośnie więc też gęstość nośników w pasmie, a quasi-stacjonarny poziom Fermiego przesuwa się ku wyższym energiom, tzn. bliżej pasma. Przy dostatecznie wysokim napięciu przyłożonym do próbki część pułapek znajdzie się pod poziomem Fermiego — będą to więc pułapki głębokie. Jeżeli poziom Fermiego znajdzie się dostatecznie wysoko ponad dolnym skrajem pasma pułapkowego, ilość nośników schwytych w pułapkach głębokich będzie znacznie większa od ilości nośników w pułapkach płytkich; te ostatnie mogą



Rys. 2. Schemat ilustrujący przesuwanie się quasi-stacjonarnego poziomu Fermiego. $E_f^1(x)$ i $E_f^2(x)$ oznaczają położenie poziomów Fermiego przy napięciach V_1 i V_2 ($V_1 < V_2$). Stany w przedziale energii $E_d < E < E_f^2(x)$ działają jako pułapki płytkie przy napięciu V_1 oraz jako pułapki głębokie przy napięciu V_2 .

być wówczas pominięte w dyskusji. Niekiedy zresztą dolny skraj pasma pułapkowego może leżeć poniżej „termodynamicznego“ poziomu Fermiego, tzn. poziomu w neutralnym kryształ. „Kwadratowa“ gałąź charakterystyki prądowo-napięciowej w zakresie niższych napięć nie będzie wówczas obserwowana.

Należy tu zauważyć, że metodą pomiaru prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym wykrywane są w zasadzie tylko stany pułapkowe leżące powyżej termodynamicznego poziomu Fermiego⁴. Głębsze pułapki są bowiem wypełniane nieodwracalnie po zetknięciu próbki z elektrodą wstrzykującą i przyłożeniu minimalnego choćby napięcia. Innymi słowy, jako „głębokie pułapki“ w metodzie badania stacjonarnych prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym wykrywane są stany leżące w przedziale energii między termodynamicznym i quasi-stacjonarnym poziomem Fermiego.

Znalezienie ogólnego równania, analogicznego do zależności (17) dla prądów kontrolowanych przez pułapki płytkie, jest w tym wypadku niemożliwe i postać

⁴ Gęstość nośników w dielektryku nie może być mniejsza od gęstości nośników generowanych termicznie. Z porównania wzorów (3) i (4) wynika więc, że $E_f^0 \leq E_f(x)$.

zależności opisującej charakterystykę prądowo-napięciową zależy od rozkładu energetycznego stanów pułapkowych. Dotąd rozpatrywane były próbki z rozkładem pułapek bądź to energetycznie jednorodnym (tzn. o stałej gęstości pułapek w całym rozpatrywanym przedziale energii), bądź wykładniczym.

W pracach [4, 7, 11, 12] autorzy rozpatrywali zależność napięciową prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym przy eksponencjalnym rozkładzie stanów pułapkowych. W przypadku pułapek rozłożonych zgodnie z równaniem (18), wzór opisujący charakterystykę prądowo-napięciową przybiera postać:

$$j = N_b \mu e^{1-l} \left(\frac{l}{l+1} \right)^l (2l+1)^{l+1} \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{h(E_t) k T_c} \right)^l \frac{V^{l+1}}{D^{2l+1}} \exp \left(\frac{E_t}{kT} \right). \quad (21)$$

Znaczenie użytych tu symboli objaśnione zostało poprzednio. Równanie powyższe wyprowadzone zostało dla $l > 1$, tj. $T_c > T$. Muller [12] stwierdził, że założenia poczynione przy wyprowadzeniu zależności (21) są nie zawsze prawdziwe. Podał on też równanie, opisujące ogólniejszy przypadek, które można zapisać w postaci:

$$j = N_b \mu e \frac{V}{D} \left[1 + \frac{\delta \epsilon \epsilon_0 V}{e h(E_t) k T_c D^2} \right]^l \exp \left(\frac{E_t}{kT} \right), \quad (22)$$

gdzie δ jest stałą $\left(\frac{1}{2} \leq \delta \leq 2 \right)$.

Dla pułapek rozłożonych ze stałą gęstością w strefie wzbronionej w pewnym przedziale energii (tj. dla $T_c \rightarrow \infty$) $h(E) = H(E_g - E_a)^{-1} = \text{const}$. Równanie (22) może więc zostać przepisane w postaci⁵:

$$j = N_b \mu e \frac{V}{D} \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right) \exp \left[\frac{\delta \epsilon \epsilon_0 (E_g - E_a) \cdot V}{e H k T_c} \cdot \frac{V}{D^2} \right]. \quad (23)$$

H oznacza tu, podobnie jak w równaniu (19), całkowitą przestrzenną gęstość pułapek. Ostatnia zależność jest identyczna z otrzymaną wcześniej przez Rose'a [4].

2.3. Wpływ przestrzennego rozkładu stanów pułapkowych

Podane powyżej zależności wyprowadzone zostały przy milczącym założeniu stałej przestrzennej gęstości pułapek w próbce. Warunek ten nie zawsze musi być prawdziwy. Zagadnienie to zostało szerzej rozpatrzone w pracach [10, 13, 14]. Autorzy cytowanych prac stwierdzili, że przestrzenny rozkład pułapek nie ma wpływu na zależność prądu od przyłożonego napięcia i temperatury. Wielkość ta zależy wyłącznie od energetycznego rozkładu stanów pułapkowych. Rozkład przestrzenny wywiera natomiast istotny wpływ na zależność prądu od grubości próbki.

⁵ Korzystamy tu z tożsamości:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{m} \right)^m = \exp x.$$

Ze wzorów (17) i (21) wynika, że w większości wypadków prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym winny spełniać zależność: $j = \text{const} \cdot V^k \cdot D^{-(2k-1)}$ ($k = 2$ dla prądów kontrolowanych przez płytkie pułapki, $k > 2$ dla kontrolowanych przez głębokie pułapki). Szczegółowa analiza, przeprowadzona w cytowanych wyżej pracach, wykazała, że odstępstwa od tej zależności mogą stanowić dowód na istnienie w próbce pułapek o nierównomiernym rozkładzie przestrzennym.

2.4. Wpływ geometrii układu

Zgodnie z założeniem podanym na wstępie niniejszego artykułu, rozważaliśmy dotąd wyłącznie płasko-równoległe próbki. Wydaje się jednak, że — szczególnie w próbkach polikrystalicznych — układy o geometrii cylindrycznej i sferycznej mogą mieć niekiedy pewne praktyczne znaczenie. Problem ten był rozpatrywany przez Nicoleta i współpr. [15, 10, 13]. Autorzy ci stwierdzili, że geometria próbki, podobnie jak przestrzenny rozkład pułapek, nie ma wpływu na zależność prądu od przyłożonego napięcia, zmienia natomiast zależność prądu od grubości próbki.

3. Niestacjonarne prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym

Dotychczasowe nasze rozważania dotyczyły analizy stacjonarnych prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. Rozpatrzmy obecnie przepływ prądu bezpośrednio po wytworzeniu nośników na powierzchni dielektryka. Nośniki mogą być wytworzone np. przez zastosowanie stromo narastającego impulsu światła silnie absorbowanego przez kryształ, padającego na powierzchnię próbki przez przezroczystą elektrodę. Prowadzi to do powstania w cienkiej warstwie brzegowej rezerwuaru par nośników obu znaków, który w zależności od kierunku przyłożonego pola elektrycznego dostarcza do wnętrza kryształu bądź to dziury, bądź elektrony; nośniki przeciwnego znaku zostają zubożnione na oświetlanej elektrodzie, która w tym wypadku staje się elektrodą wstrzykującą.

Można stwierdzić *a priori*, że natężenie prądu płynącego w obwodzie zewnętrznym będzie zmieniać się w czasie, przynajmniej do momentu osiągnięcia elektrody zbierającej przez czoło chmury nośników. Analiza niestacjonarnego przepływu prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym dokonywana jest przy założeniu, że elektroda wstrzykująca dostarczyć może do wnętrza kryształu wymaganą liczbę nośników w przedziale czasu potrzebnym do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Możliwe jest to wówczas, gdy czas trwania impulsu generującego nośniki jest wystarczająco długi.

3.1. Dielektryk bez stanów pułapkowych

Rozważmy warunki panujące w kryształ dielektryka pozbawionego pułapek bezpośrednio po wstrzyknięciu nośników prądu. Gęstość prądu $j(t)$, określona równaniem (1), nie zależy od parametru x i jest jedynie funkcją czasu,

jaki upłynął od momentu wstrzyknięcia nośników. Obustronne scałkowanie równania (1) daje więc:

$$j(t) = \frac{1}{D} \left[\int_0^D \mu \varrho_f(x, t) F(x, t) dx + \varepsilon \varepsilon_0 \int_0^D \frac{\partial F(x, t)}{\partial t} dx \right].$$

Drugi człon powyższego równania po uwzględnieniu relacji (7) można przedstawić w formie: $\varepsilon \varepsilon_0 \frac{dV}{dt}$. Ponieważ napięcie przykładane na próbkę jest wielkością stałą, wyrażenie to zeruje się i równanie powyższe upraszcza się do postaci:

$$j(t) = \frac{1}{D} \int_0^D \mu \varrho_f(x, t) F(x, t) dx. \quad (24)$$

Po wykorzystaniu równania Poissona przybierającego w tym wypadku postać:

$$\varrho_f(x, t) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \partial F(x, t)}{\partial x}, \quad (25)$$

otrzymujemy zależność słuszną dla każdego t :

$$j(t) = \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{D} \int_0^D F(x, t) \frac{\partial F(x, t)}{\partial x} dx = \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{2D} [F^2(D, t) - F^2(0, t)]. \quad (26)$$

Jak już wspomniano, obecność elektrody wstrzykującej odpowiada warunkom:

$$\varrho_f(0, t) = \infty, \quad F(0, t) = 0. \quad (27)$$

Równanie (26) można więc w tym wypadku zapisać:

$$j(t) = \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{2D} F^2(D, t). \quad (26a)$$

Dla czasów krótszych od potrzebnego dla osiągnięcia elektrody zbierającej przez czoło chmur nośników równanie (1) dla $x = D$ redukuje się do postaci:

$$j(t) = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial F(D, t)}{\partial t}. \quad (23)$$

Zniknięcie członu reprezentującego człon przewodzenia spowodowane jest nieobecnością nośników w tym punkcie.

Przez porównanie powyższej zależności z (26a) otrzymujemy równanie różniczkowe:

$$\frac{\partial F(D, t)}{\partial t} = \frac{\mu}{2D} F^2(D, t),$$

którego rozwiązaniem jest:

$$t = \frac{2D}{\mu} \left[\frac{1}{F(D, 0)} - \frac{1}{F(D, t)} \right].$$

Ponieważ $F(D, 0) = \frac{V}{D}$, po przekształceniu otrzymujemy:

$$F(D, t) = \frac{2D}{\mu} \frac{1}{2t_0 - t}, \quad (29)$$

gdzie

$$t_0 = \frac{D^2}{\mu V}, \quad (30)$$

jest tzw. czasem przelotu, tj. czasem potrzebnym do przebycia próbki przez nośniki prądu w polu nie zaburzonym przez ładunek przestrzenny.

Taką samą wartość $F(D, t)$ wykazuje natężenie pola elektrycznego w punkcie ω , w którym znajduje się w danym momencie czasu t czoło chmury nośników. Stąd na czas przejścia nośników przez próbkę t_1 określony równaniem:

$$\int_0^{t_1} \mu F(D, t) dt = D, \quad (31)$$

otrzymujemy po wykorzystaniu (29) i scałkowaniu:

$$t_1 = 2t_0(1 - e^{-1/2}) \approx 0,79t_0. \quad (32)$$

Z równań (26 a) i (29) wynika zależność:

$$j(t) = \frac{2D\epsilon\epsilon_0}{\mu} \left(\frac{1}{2t_0 - t} \right)^2, \quad (33)$$

która po uwzględnieniu (30) może być zapisana w formie:

$$j(t) = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 V^2}{2D^3} \left(1 - \frac{t}{2t_0} \right)^{-2}. \quad (33a)$$

Porównanie z wielkością prądu stacjonarnego $j(\infty)$, obliczonego ze wzoru (8), wykazuje, że gęstość prądu w momencie początkowym wynosi $j(0) = 0,44 j(\infty)$, a następnie wzrasta, by dla czasu odpowiadającego dotarciu czoła chmury nośników do elektrody zbierającej osiągnąć maksymalną wartość $j(t_1) = 1,21 j(\infty)$. Od tego momentu gęstość prądu spada do wartości $j(\infty)$. Bardziej szczegółowa analiza [6, 8] wykazała, że w maksimum odpowiadającemu czasowi przejścia występuje charakterystyczne przegięcie (górną krzywą na rys. 3). Ułatwia to doświadczalne wyznaczenie czasu przejścia t_1 , będące podstawą metody pomiaru ruchliwości unoszenia nośników prądu. Z równań (30) i (32) otrzymujemy:

$$\mu = \frac{0,79 D^2}{t_1 V}. \quad (30a)$$

Zależność ta pozwala na bezpośrednie obliczenie ruchliwości przy znanych D , V , i t_1 .

3.2. Dielektryk ze stanami pułapkowymi

W dotychczasowych rozważaniach nie uwzględnialiśmy obecności stanów pułpkowych w kryształach, które mogą zmienić w sposób istotny charakter otrzymanych zależności.

3.2.1. Pułapki płytkie

Rozróżnienie pomiędzy płytkimi a głębokimi stanami pułpkowymi jest z punktu widzenia pomiarów niestacjonarnych nieco różne od określeń podanych w par. 2.2.

Płytki poziom pułpkowy określają nierówności: $\tau_c \ll t_1$, $\tau_t \ll t_1$, gdzie τ_c jest średnim czasem przebywania nośnika w pasmie, a τ_t jest średnim czasem przebywania nośnika w pułapce. Wynika stąd, że wędrujące przez próbkę nośniki są wielokrotnie pułpkowane i uwalniane z płytkich pułpek przed osiągnięciem elektrody zbierającej; proces ten uzewnętrznia się niekiedy bardzo znacznym obniżeniem ruchliwości efektywnej.

Rozważmy najprostszy możliwy przypadek i założmy istnienie monoenergetycznego płytkiego poziomu pułpkowego o głębokości E_t . Ruchliwość efektywna określona jest wówczas wzorem:

$$\mu_{ef} = \mu \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_t} \quad (35)$$

W niezbyt wysokich temperaturach, gdy $\tau_c \gg \tau_t$, zależność powyższa przyjmuje postać⁶:

$$\mu_{ef} = \mu \frac{\tau_c}{\tau_t} = \mu \Theta \quad (35a)$$

Równowagę ustalającą się między nośnikami swobodnymi a pozostającymi w pułpkach [17] opisuje zależność:

$$\frac{\tau_c}{\tau_t} = \frac{N_b}{H} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (36)$$

Uwzględniając zależności (35a) i (36) otrzymujemy wyrażenie:

$$\mu_{ef} = \mu \frac{N_b}{H} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (37)$$

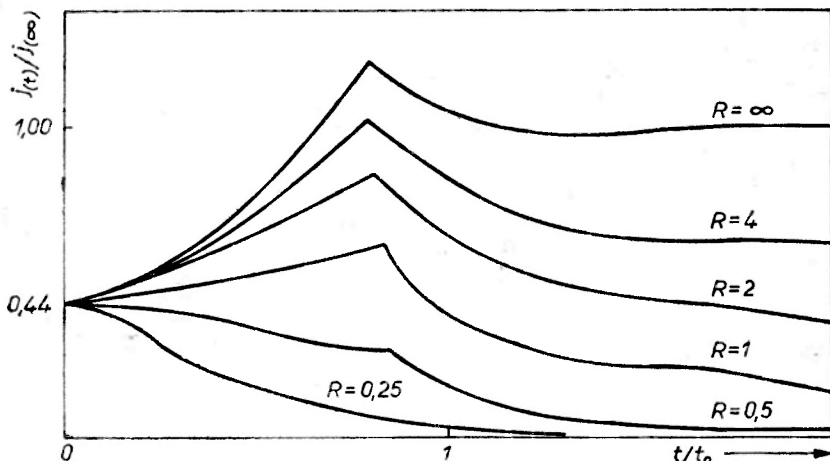
W wyższych temperaturach natomiast, gdy $\tau_c \gg \tau_t$, ruchliwość efektywna osiąga wartość ruchliwości „sieciowej“ μ , która jest z reguły słabą funkcją temperatury.

3.2.2. Pułapki głębokie

Zupełnie inny wpływ wywiera obecność głębokich stanów pułpkowych, określona warunkiem $\tau_t \gg t_1$. Prawdopodobieństwo uwolnienia schwytanego

⁶ Parametr Θ został zdefiniowany równaniem (16) jako stosunek gęstości nośników swobodnych w pasmie do gęstości nośników związanych w pułpkach; ma on tutaj oczywiście ten sam sens fizyczny.

nośnika z pułapki przed momentem osiągnięcia elektrody zbierającej przez czoło chmury nośników jest wówczas znikome i pułapkowanie może być uważane za nieodwracalne. Proces ten uzewnętrznia się zniekształceniem mierzonego impulsu prądowego; spowodowane jest to zarówno zmniejszeniem się liczby swobodnych nośników prądu, jak też innym rozkładem pola elektrycznego wewnątrz kryształu w porównaniu z materiałem nie zawierającym pułapek. Przypadek ten był analizowany szczegółowo przez Many i Rakavy [8]. Otrzy-



Rys. 3. Teoretyczny przebieg $j(t)$ dla różnych stałych czasowych τ_c głębokiego pułapkowania

mane przez nich wyniki przedstawione za pomocą bezwymiarowych współrzędnych obrazuje rys. 3. Górna krzywa przedstawia omówiony już przebieg prądu w nieobecności pułapek. Bezwymiarowy parametr R jest zdefiniowany jako $R = \frac{\tau_c}{t_0}$; $j(\infty)$ odpowiada natomiast wartości stacjonarnej prądu obliczonej z równania (8). Niższe krzywe, których przebieg obliczono numerycznie, wykazują pewne nieznaczne przesunięcie przegięcia określającego t_1 w stosunku do przebiegu w materiale nie zawierającym pułapek. Praktycznie dla $\tau_c < \frac{1}{2} t_0$ załamanie na krzywej znika, uniemożliwiając tym samym eksperymentalne określenie czasu t_1 przejścia.

4. Niestacjonarne prądy zaburzone ładunkiem przestrzennym

Powstaje pytanie, czy w pełni możliwa jest realizacja warunków brzegowych (27), dla których wyprowadzone zostały powyższe zależności, biorąc pod uwagę fakt, że na ogół czas trwania zwykle stosowanego impulsu świetlnego jest znacznie krótszy od czasu przejścia nośników.

* Ominięcie tej przeszkody możliwe jest przez zmniejszenie grubości próbki oraz zwiększenie przykładanego napięcia, co w konsekwencji powoduje zmniejszenie t_0 .

Utrzymywanie się rezerwuaru w warstwie powierzchniowej w czasie po zaniku impulsu świetlnego mogłoby być spowodowane odpowiednio długim czasem życia stanów wzbudzonych, stanowiących ogniwo pośrednie w procesie fotogeneracji zjonizowanych par dziura-elektron. Dane otrzymane z pomiarów w monokryształach antracenu [18, 19] oraz jodu [20, 21] wydają się zgodne z wnioskami płynącymi ze wzoru (33a):

1. Początkowa wysokość impulsu fotoprądu jest proporcjonalna do V^2 .
 2. Czas przejścia t_1 jest około 20% krótszy niż czas przelotu t_0 w polu nie zaburzonem ładunkiem przestrzennym (przy wzbudzeniu impulsem światła o niskiej intensywności, a więc przy niewielkiej ilości nośników płynących przez kryształ).

3. W przypadku nieznacznego pułapkowania prąd wzrasta od wartości początkowej do wartości najwyższej dla $t = t_1$.

Pomimo tej zgodności Schwartz i Hornig [22] proponują inny mechanizm transportu, zwracając uwagę na fakt, iż wydajność kwantowa fotogeneracji nośników na powierzchni kryształu maleje do zera wraz ze spadkiem natężenia pola elektrycznego i żadne nośniki nie mogą powstać w nieobecności pola [23—25]. Graniczny ładunek nośników generowanych impulsem światła, przypadający na jednostkę powierzchni badanego materiału, wynosi przeto $\sigma_{\max} = -\frac{\epsilon\epsilon_0 V}{D}$; wielkość ta, liczbowo równa gęstości ładunku na powierzchni elektrody,

powoduje zanik pola elektrycznego^{*} w strefie przyelektrodowej. Ze względu na krótki czas trwania stosowanego błysku światła ($\sim 1 \mu s$) i przynajmniej równie krótki czas życia stanów wzbudzonych na powierzchni kryształu [25] wszystkie wytworzone nośniki zaczynają wędrówkę przez kryształ w momencie początkowym, gdyż jakiegokolwiek uszczuplenie nie uzupełnianego rezerwuaru nośników powoduje powstanie w strefie powierzchniowej pola elektrycznego o wartości różnej od zera. Prąd płynący w tych warunkach nazwany został prądem zaburzonem ładunkiem przestrzennym (*space-charge-perturbed current*) lub prądem warstwowym (*sheet current*). Wraz z rozpoczęciem wędrówki przez kryształ początkowo niezmiernie cienka warstwa nośników ulega rozszerzeniu wskutek różnicy pomiędzy natężeniem pola przed i za tą warstwą. W nieobecności pułapek różnica ta jest wielkością stałą i jak wynika z zastosowania prawa Gaussa do obszaru objętego ładunkiem przestrzennym wynosi:

$$F(0, t) - F(D, t) = \frac{V}{D} \quad (38)$$

dla $t < t_1$, gdzie t_1 jest czasem przejścia. Szerokość warstwy nośników wyraża się wzorem: $S = x_2 - x_1 = \frac{V}{D} \mu t$.

* Gęstość ładunku na powierzchni elektrody jest równa gęstości wytworzonego ładunku przeciwnego znaku σ_{\max} , przeto z zastosowania prawa Gaussa do tego obszaru wynika, że zarówno strumień, jak i natężenie pola są w tym obszarze równe zeru.

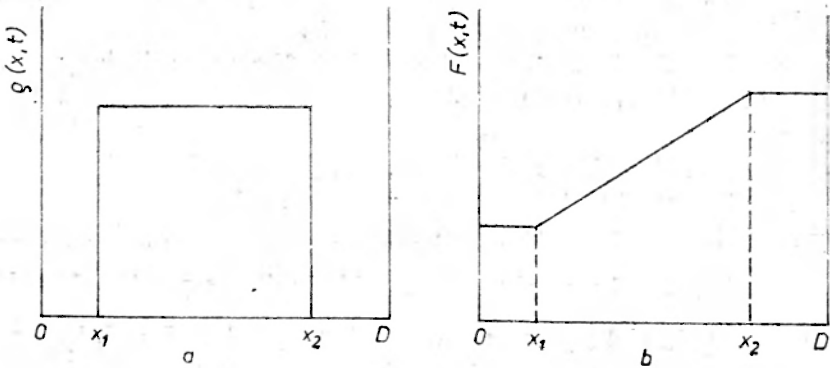
Sytuacja ta jest przedstawiona na rys. 4.

Równanie (26) dla $t \leq t_1$ przyjmuje po uwzględnieniu warunku (38) (natężenie pola w warstwie powierzchniowej jest tutaj różne od zera dla $t > 0$) postać:

$$j(t) = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 V}{2D^2} \left[2F(D, t) - \frac{V}{D} \right]. \quad (39)$$

Ponieważ w rozważanym przedziale czasu równanie (1) dla $x = D$ redukuje się do członu przedstawiającego jedynie prąd przesunięcia:

$$j(t) = \frac{\epsilon\epsilon_0 dF(D, t)}{dt},$$



Rys. 4. Rozkład gęstości ładunku (a) i natężenia pola elektrycznego (b) przy przepływie prądu zaburzonego ładunkiem przestrzennym w nieobecności stanów pułapkowych

przeto z porównania obu tych wyrażeń otrzymujemy równanie różniczkowe:

$$\frac{dF(D, t)}{dt} = \frac{\mu V}{2D^2} \left[2F(D, t) - \frac{V}{D} \right],$$

którego rozwiązaniem przy warunku brzegowym $F(D, 0) = \frac{V}{D}$ jest:

$$F(D, t) = \frac{V}{2D} \left[\exp\left(\frac{t}{t_0}\right) + 1 \right]. \quad (40)$$

Po wstawieniu tej wartości do równania (39) otrzymujemy:

$$j(t) = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 V^2}{2D^3} \exp\left(\frac{t}{t_0}\right). \quad (41)$$

Czas przejścia t_1 może być obliczony z równania (31) po wstawieniu wartości $F(D, t)$, określonej relacją (40); rozwiązaniem otrzymanego równania:

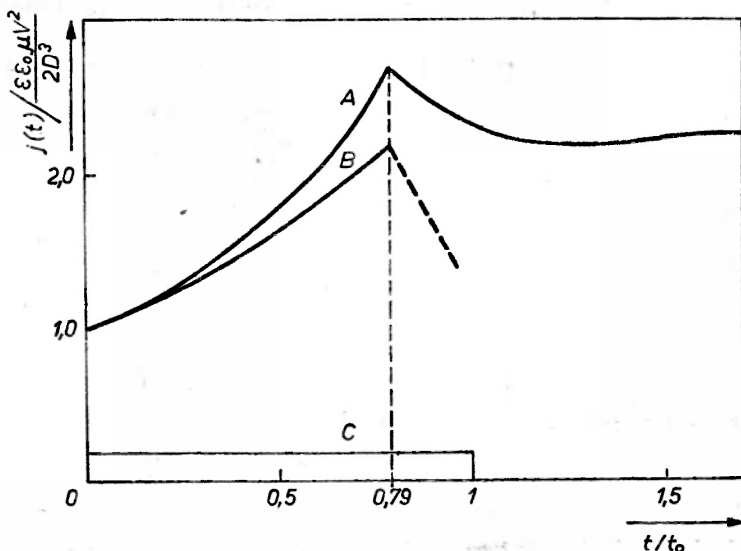
$$\exp\left(\frac{t_1}{t_0}\right) = 3 - \frac{t_1}{t_0},$$

jest $t_1 = 0,79t_0$, a więc wielkość dokładnie równa czasowi przejścia w przypadku przepływu prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym. Z równań (33a) i (41) wynika również, że wartości początkowe w obu tych przypadkach są sobie równe i wynoszą:

$$j(0) = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 V^2}{2D^3}.$$

Określenie wartości $j(0)$ nie daje więc podstawy do rozróżnienia między tymi alternatywami.

Charakter przebiegów dla prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym (krzywa A), prądu zaburzonego ładunkiem przestrzennym (krzywa B) oraz prądu nie zaburzonego (krzywa C) ilustruje rys. 5.



Rys. 5. Porównanie teoretycznych przebiegów prądowych w nieobecności głębokiego pułapkowania dla przypadku prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym (krzywa A), prądu zaburzonego ładunkiem przestrzennym (krzywa B) oraz swobodnego przepływu nośników (krzywa C)

Przypadek B odpowiada wstrzyknięciu granicznej gęstości powierzchniowej ładunku $\sigma_{\max} = \frac{\epsilon\epsilon_0 V}{D}$; przebiegi prądowe dla mniejszych σ leżą poniżej krzywej B, przy czym czasy przejścia spełniają warunek: $0,79 t_0 \leq t_1 \leq t_0$ [22, 26]. Przy σ odpowiednio małym (ma to miejsce przy stosowaniu impulsu świetlnego małej mocy) można pominąć jego wpływ na wielkość pola elektrycznego wewnątrz kryształu; wynosi ona wówczas $F = \frac{V}{D}$. Jak wiadomo z elektrostatyki, cienka warstwa ładunku q położona w odległości x od elektrody wstrzykującej, indukuje na elektrodzie zbierającej ładunek: $Q = \frac{qx}{D}$. Mierzony w obwodzie

zewnątrznym prąd $i = \frac{dQ}{dt} = \frac{qv_u}{D} = \frac{q\mu V}{D^2} = \frac{q}{t_0}$, gdzie v_u jest prędkością unoszenia nośników w polu $\frac{V}{D}$. Jest to tzw. przypadek małego sygnału [27—39], przebieg prądu w tym wypadku ilustruje krzywa *C*.

Charakterystyki prądowe, otrzymane w warunkach małego sygnału, pozwalają również na wyznaczenie ruchliwości oraz stałych czasowych głębokiego pułapkowania. Ze względu na niższe wielkości mierzonych prądów stosowana jest tu nieco inna technika pomiarowa niż dla prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. Metoda ta nie będzie bliżej omawiana w niniejszej pracy.

5. Metodyka pomiarów prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym

Jak wynika z przedstawionej powyżej teorii, pomiary prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym mogą stać się cenną metodą, umożliwiającą doświadczalne znalezienie szeregu wielkości charakteryzujących mechanizm generacji i transportu nośników prądu w materiałach o dużej szerokości strefy wzbronionej. Jak już parokrotnie zaznaczyliśmy, prądy takie są obserwowane, gdy gęstość nośników wstrzykniętych znacznie przewyższa gęstość nośników generowanych w całej objętości próbki. Wymaga to stosowania odpowiednio dobranych elektrod, bądź generacji nośników światłem o długości fali silnie absorbowanej przez próbkę, bądź też wreszcie wiązką elektronów o odpowiedniej energii. Elektroda wstrzykującą efektywnie nośniki do dielektryka może być taka elektroda, dla której spełnione są nierówności:

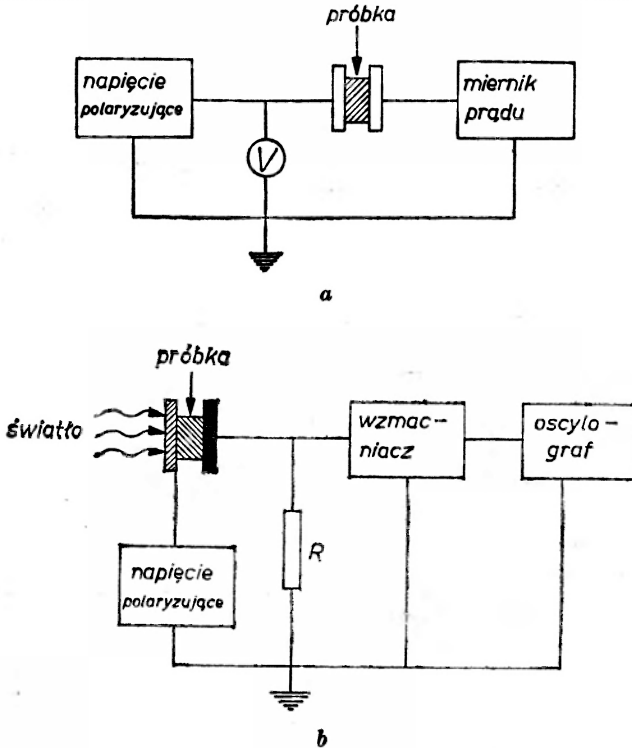
$$\begin{aligned} W_e &\geq I_c - \varepsilon && \text{(dla elektrody wstrzykującej dziury)} \\ W_e &\leq A_c + \varepsilon && \text{(dla elektrody wstrzykującej elektrony)} \end{aligned} \quad (42)$$

Warunki te były dyskutowane szerzej w pracach [40—42]. We wzorach (42) W oznacza pracę wyjścia elektronu z elektrody, I_c i A_c oznaczają odpowiednio energię jonizacji i powinowactwo elektronowe dielektryka, zaś ε jest dodatkową energią dostarczoną z zewnątrz (energia termiczna, światła o odpowiedniej długości fali itp.).

Elektrodami wstrzykującymi mogą być nie tylko metale, ale również — często stosowane szczególnie dla kryształów molekularnych — półprzewodniki o odpowiednio dobranych pracach wyjścia (np. CuJ dotowany jodem stanowi elektrodę wstrzykującą dziury do antracenu [43]), oraz roztwory wodne i niewodne silnych utleniaczy i reduktorów [44—46]. Zestawienie elektrod użytych do wstrzykiwania nośników do antracenu podano w [A—5].

Schemat aparatury do pomiarów prądów stacjonarnych jest przedstawiony na rys. 6*a*. Najczęściej stosowanym obecnie miernikiem prądu jest elektrometr lampowy lub dynamiczny o cechowanych oporach wejściowych. Układ ten pozwala przy starannym ekranowaniu na pomiary prądów rzędu 10^{-15} — 10^{-16} A.

Zasadę działania aparatury do wyznaczania ruchliwości nośników metodą pomiaru czasu przejścia przedstawia rys. 6*b*. Prąd płynący w obwodzie kondensatora, który stanowią elektrody wraz z zawartym między nimi kryształem, jest mierzony przez spadek napięcia na oporniku R ; po wzmocnieniu jest on rejestrowany oscylograficznie jako funkcja czasu, jaki upłynął od momentu wytworzenia nośników.



Rys. 6. Schemat aparatury do pomiarów prądów stacjonarnych (a) oraz schemat aparatury do pomiarów ruchliwości nośników (b)

Jak już wspomniano poprzednio, generacji nośników można dokonywać za pomocą impulsu światła lub strumienia elektronów przyspieszanych w dziale elektronowym. Możliwe jest także wstrzykiwanie nośników impulsem napięcia przyłożonego przy zastosowaniu odpowiednich elektrod wstrzykujących.

Maksymalna czułość, jaką można uzyskać stosując powyższy układ pomiarowy, jest określona zasadniczo przez stosunek mierzonego sygnału napięciowego U do poziomu szumów U_{sz} powstałych głównie na oporniku R . Ponieważ $U \sim R$ a $U_{sz} \sim \sqrt{R}$, przeto $U/U_{sz} \sim \sqrt{R}$. Z kolei R jest ograniczone przez wielkość stałej czasowej RC na wejściu wzmacniacza i zależy tym samym od rzędu wielkości mierzonych czasów przejścia t_1 ; przykładowo dla dolnej granicy mierzonych czasów przejścia $10 \mu\text{sek}$ stała czasowa nie powinna przekraczać $0,5 \mu\text{s}$. Przy pojemności próbki i doprowadzeń 25 pF wielkość oporu

zbierającego wyniesie 20 k Ω . Co prawda, istnieje możliwość elektronicznej kompensacji wpływu stałej czasowej przez zastosowanie na wejściu wzmacniacza specjalnego układu wtórnika katodowego, pozwalającego na zwiększenie stosowanego oporu R , jednakże górna granica czułości wynosi w tym wypadku około $2 \cdot 10^{-9}$ A. Czułość taka określa dolną granicę pomiarów ruchliwości na około $1 \cdot 10^{-5}$ cm² V⁻¹ s⁻¹ przy założeniu, że możliwa jest realizacja warunków zapewniających przepływ maksymalnego prądu — prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym. W rzeczywistości zakres mierzonych ruchliwości może być znacznie węższy.

Drugim czynnikiem ograniczającym zakres pomiarowy tej metody jest obecność głębokich stanów pułapkowych; jak już wspomniano, załamanie na krzywej odpowiadające czasowi przejścia t_1 znika przy $\tau_c \approx 0,5 t_0$, ograniczając tym samym możliwość stosowania omawianej przykładowo aparatury do przypadków⁹, w których $\tau_c > 5 \mu\text{s}$.

6. Informacje uzyskiwane z pomiarów

Badania stacjonarnych i niestacjonarnych prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym dostarczają wielu danych o procesach transportu i rozmieszczeniu lokalnych poziomów energetycznych w kryształach. Poniżej omówione zostaną pokrótce najczęściej spotykane metody prowadzące do otrzymania tych informacji.

6.1. Ruchliwość nośników prądu i mechanizm transportu

Liczne próby pomiaru efektu Halla w związkach molekularnych nie dały jednoznacznych rezultatów [47—49], toteż w chwili obecnej pomiary czasów przejścia nośników stanowią w zasadzie jedyną metodę bezpośredniego pomiaru ruchliwości w tych materiałach. Metodykę pomiarów omówiono w poprzednim rozdziale, w tym miejscu nadmienimy tylko, że — zgodnie ze wzorem (30 a) — czas ten winien być odwrotnie proporcjonalny do przyłożonego napięcia. Zwykle wyznacza się więc szereg czasów przejścia dla różnych przyłożonych napięć; z nachylenia prostej otrzymanej na wykresie: $t = f(1/V)$ oblicza się wartość ruchliwości.

Pomiary ruchliwości nośników, a w szczególności pomiary jej zależności od temperatury próbki mogą dostarczyć danych uzasadniających stosowalność któregoś z przyjętych modeli transportu nośników. Jak już zaznaczono we wstępie do niniejszego artykułu, model pasmowy może być stosowany do opisu

⁹ Należy tu wspomnieć, że metoda małego sygnału sprowadzająca się w istocie do pomiaru kształtu impulsu napięciowego na okładkach kondensatora, który stanowi badana próbka, pozwala na pomiar niższych ruchliwości i mniejszych stałych czasowych głębokiego pułapkowania. Natomiast zaletą metody pomiaru czasu przejścia jest jej większa wiarygodność i łatwość interpretacji otrzymanych przebiegów. Interesujące rozwiązanie, posiadające zalety obu tych metod, jest opisane w pracy [64].

procesów transportu przy ruchliwości nośników powyżej ok. $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Doświadczalnie zmierzone ruchliwości w wielu organicznych i nieorganicznych kryształach molekularnych są właśnie tego rzędu, a nawet niższe (patrz np. [20, 33, 38, 50—56]), toteż użycie modelu pasmowego wymaga dodatkowego uzasadnienia.

Teoria ruchu nośnika w pasmie przewiduje, że ruchliwość jest potęgową funkcją temperatury i zazwyczaj maleje z jej wzrostem. Ruchliwość nośników w modelach operujących przybliżeniem elektronu zlokalizowanego winna rosnać wykładniczo ze wzrostem temperatury. Pomiarы wykonane na szeregu substancji wykazały, że spełniona jest zależność potęgowa [20, 50, 53, 56]. Wydaje się więc, że w wielu związkach model pasmowy może być używany do opisu procesu transportu; niewielka ruchliwość byłaby wynikiem znikomej szerokości pasma (rzędu kT). Wnioski te znajdują potwierdzenie w pracach teoretycznych [57, 58].

Ruchliwość unoszenia nośników prądu może być także obliczona na podstawie pomiarów stacjonarnych prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym w warunkach stosowalności wzoru Childa (wzór (8)). Metoda ta jednakże w praktyce rzadko może być stosowana, zaś wyniki stąd uzyskane obarczone są znacznie większym błędem.

Znajomość czasu życia nośnika τ_c , określona na podstawie kształtu impulsów prądowych, umożliwia oszacowanie przekroju czynnego pułapek przez wykorzystanie zależności:

$$S = (Hv\tau_c)^{-1},$$

gdzie S jest przekrojem czynnym pułapki, a v prędkością termiczną nośników. Ta ostatnia może być obliczona na drodze teoretycznej [57]. W kryształach dotowanych wielkość H jest znanym stężeniem domieszki, której cząsteczki stanowią głębokie pułapki, co pozwala na obliczenie ich przekroju czynnego. Wyniki otrzymane na tej drodze dla kryształów antracenu dotowanego tetra-cenem [16, 59] potwierdzają zgodność omawianego modelu z doświadczeniem.

6.2. Gęstość i rozkład stanów pułapkowych

Informacje o rozkładzie energetycznym stanów pułapkowych mogą być uzyskane przez pomiar stacjonarnych charakterystyk prądowo-napięciowych i ich interpretacji na podstawie równań wyprowadzonych w oparciu o teoretycznie założone modele (najczęściej spotykane modele rozkładu pułapek opisane są równaniami (17), (21) i (23)).

Na rys. 7 podano kilka typowych charakterystyk prądowo-napięciowych i wydedukowanych na ich podstawie energetycznych rozkładów pułapek.

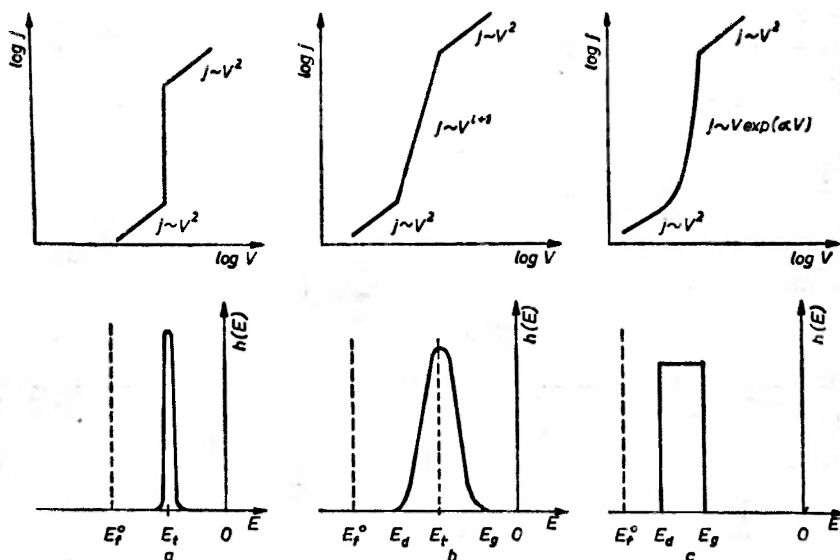
Położenie poziomu pułapkowego (lub dolnego skraju pasma pułapek) w strefie wzbronionej może być wyznaczone przez pomiar zależności prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym od temperatury. Szczególnie przydatne są tu pomiary w zakresie kontrolowanym obecnością płytkich pułapek (tj. w zakresie

proporcjonalności prądu do kwadratu przyłożonego napięcia). Z równań (17) i (20) otrzymujemy:

$$\left[\frac{\partial \ln(jT^{-n})}{\partial(1/T)} \right]_V = \frac{E_d}{k}. \quad (43)$$

Wykładnik potęgowy n oszacować można znając zależność temperaturową parametrów występujących w równaniach (17) i (20). Funkcja wykładnicza zależy jednak zwykle znacznie silniej od temperatury niż T^n , toteż z dobrym przybliżeniem położenie poziomu pułpkowego wyznaczyć można z zależności:

$$\left[\frac{\partial \ln j}{\partial(1/T)} \right]_V = \frac{E_d}{k}. \quad (43a)$$



Rys. 7. Najczęściej spotykane charakterystyki prądowo napięciowe (rysunki u góry) i wydedukowane na ich podstawie energetyczne rozkłady pułapek (rysunki u dołu): a) monoenergetyczny poziom pułpkowy, b) „rozmyty“ poziom pułpkowy, c) pułapki ułożone ze stałą gęstością w przedziale energii (E_d , E_g)

Głębokość pułapek może być także niekiedy wyznaczona przez pomiar zależności ruchliwości nośników od temperatury. Pomiar taki możliwy jest tylko dla płytkich pułapek (gdy średni czas przebywania nośnika w pułapce jest krótszy od czasu przejścia przez próbkę). Pierwsze pomiary wykonali Hoesterey i Letson [16], którzy wyznaczyli głębokość pułapek dla dziur, tworzonych przez cząsteczki tetracenu w antracenie. Pomiary te zostały następnie powtórzone i rozszerzone przez innych autorów [19, 59].

Jak już zaznaczaliśmy poprzednio, przestrzenny rozkład stanów pułapkowych w próbce nie ma wpływu na kształt charakterystyki prądowo-napięciowej, ani na zależność prądu od temperatury. Zmianie ulega jedynie charakter za-

leżności prądu od grubości próbki. Wyznaczenie tej zależności pozwala wnioskować o przestrzennym rozkładzie stanów pułapkowych w próbce. Większość podawanych w literaturze wyników zdaje się świadczyć o występowaniu pułapek rozłożonych ze stałą gęstością przestrzenną w badanych materiałach, jednak pomiary wykonane na bezpostaciowym i heksagonalnym selenie [60], tytanie baru [61], a także na cienkich warstwach niektórych polimerów [62], mogą być interpretowane przy przyjęciu, że stany pułapkowe określające wielkość prądu są tu zgrupowane głównie przy powierzchni.

Znajomość gędkości oraz rozkładu stanów pułapkowych pozwala na oszacowanie ich przestrzennej gęstości bądź na podstawie wzorów opisujących daną stacjonarną charakterystykę prądowo-napięciową (równania (17), (21), (22), (23)), bądź też z zależności (37), określającej związek między ruchliwością nośników kontrolowaną przez pułapki, a gęstością i rozmieszczeniem tych stanów. Do obliczeń tych konieczna jest jeszcze znajomość efektywnej gęstości stanów w pasmie. W przypadku omawianych przez nas materiałów (kryształy molekularne o niewielkiej ruchliwości) przyjmuje się zazwyczaj, że wielkość ta równa jest w przybliżeniu liczbie cząsteczek w jednostce objętości, tzn. jest rzędu 10^{21} cm^{-3} . Założenie takie, usprawiedliwione ze względu na niewielką szerokość pasma przewodnictwa, potwierdzone zostało doświadczalnie [63, 59].

Autorzy pragną złożyć serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi dr K. Pigońowi za szereg cennych uwag w trakcie opracowywania niniejszego artykułu.

Abstract: A review concerning the space-charge conduction in solid dielectrics is given. The paper deals with the theory of steady-state and transient space-charge-limited currents in materials with a large forbidden gap. The determination of the mobility and trapping parameters as well as the experimental conditions are discussed.

Literatura

- [1] J. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2215 (1961).
- [2] S. H. Glarum, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1577 (1963).
- [3] N. F. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford Univ. Press, New York 1940.
- [4] A. Rose, *Phys. Rev.*, **97**, 1538 (1955).
- [5] M. A. Lampert, *Phys. Rev.*, **103**, 1648 (1956).
- [6] W. Helfrich, P. Mark, *Z. Phys.*, **166**, 370 (1962).
- [7] P. Mark, W. Helfrich, *J. Appl. Phys.*, **33**, 205 (1962).
- [8] A. Many, G. Rakavy, *Phys. Rev.*, **126**, 1980 (1962).
- [9] R. B. Schilling, H. Schachter, *J. Appl. Phys.*, **38**, 841 (1967).
- [10] M. A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4224 (1966).
- [11] J. Sworakowski, K. Pigoń, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 491 (1969).
- [12] R. S. Muller, *Solid State Electronics*, **6**, 25 (1963).
- [13] M. A. Nicolet, V. Rodriguez, D. Stolfa, *Surface Sci.*, **10**, 146 (1968).
- [14] J. Sworakowski, *J. Appl. Phys.*, **41**, 292 (1970).
- [15] D. H. Lee, M. A. Nicolet, *Solid State Electronics*, **8**, 182 (1965).
- [16] D. C. Hoesterey, G. M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1609 (1963).
- [17] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).

- [18] M. Silver in *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 419 (1962).
- [19] C. Bogus, *Z. Phys.*, **184**, 219 (1965).
- [20] A. Many, M. Simhony, S. Z. Weisz, *Phys. Rev.*, **126**, 1989 (1962).
- [21] A. Many, M. Simhony, S. Z. Weisz, J. Levinson, *J. Phys. Chem. Solids*, **22**, 285 (1961).
- [22] L. M. Schwartz, J. F. Hornig, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1821 (1965).
- [23] J. Nakada, Y. Ishihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 695 (1964).
- [24] G. Castro, J. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1459 (1965).
- [25] C. Bogus, *Z. Physik*, **207**, 281 (1967).
- [26] A. C. Papadakis, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 641 (1967).
- [27] W. E. Spear, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B70**, 1139 (1957).
- [28] W. E. Spear, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **76**, 826 (1960).
- [29] W. E. Spear, J. Mort, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **81**, 130 (1963).
- [30] A. R. Adams, W. E. Spear, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1113 (1964).
- [31] R. Raman, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **40**, 515 (1964).
- [32] R. Raman, L. Azarraga, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2516 (1964).
- [33] K. K. Thornber, C. A. Mead, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1488 (1965).
- [34] E. L. Frankevich, E. J. Balabanov, *Phys. Status Solidi*, **14**, 523 (1966).
- [35] R. M. Blakney, H. P. Grunwald, *Phys. Rev.*, **159**, 658 (1967).
- [36] A. W. Wannikow, B. J. Zolotarewskij, D. J. Nariadczyk, *Elektrochimija*, **3**, 1379 (1967).
- [37] A. W. Wannikow, L. J. Bogusławskij, W. B. Margulis, *Fiz. Tech. Poluprow.*, **1**, 935 (1967).
- [38] A. Szymański, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1898 (1969).
- [39] A. Szymański, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3568 (1969).
- [40] H. Kallmann, M. Pope, w.: *Symposium on the Electrical Conductivity in Organic Solids*, H. P. Kallmann, M. Silver (eds.), Interscience, New York 1961.
- [41] M. Silver, w.: *Organic Semiconductors*, J. J. Brophy, J. W. Buttrey (eds.), McMillan Comp., New York 1962.
- [42] H. Boroffka, *Z. Phys.*, **160**, 93 (1960).
- [43] J. Sworakowski, *Zeszyty Nauk. Polit. Wrocl.*, Chemia, **24**, 3 (1966).
- [44] H. P. Kallmann, M. Pope, *Nature*, **185**, 753 (1960).
- [45] W. Mehl, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 583 (1965).
- [46] W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2902 (1966).
- [47] J. Dresner, *Phys. Rev.*, **143**, 558 (1966).
- [48] Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2073 (1967).
- [49] R. Pethig, K. Morgan, *Nature*, **214**, 226 (1967).
- [50] B. Fitton, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 211 (1969).
- [51] R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **119**, 1226 (1960).
- [52] O. H. LeBlanc, Jr., *J. Chem. Phys.*, **33**, 626 (1960).
- [53] W. Bepler, *Z. Phys.*, **185**, 507 (1965).
- [54] C. R. Westgate, G. Warfield, *J. Chem. Phys.*, **46**, 94 (1967).
- [55] P. Devaux, P. Quedec, *Phys. Letters*, **28a**, 537 (1969).
- [56] D. C. Hoesterey, G. M. Letson, *J. Chem. Phys.*, **41**, 675 (1964).
- [57] O. H. LeBlanc, Jr., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1275 (1961).
- [58] H. Chojnacki, *Molecular Cryst.*, **3**, 375 (1968).
- [59] K. Oyama, I. Nakada, *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 792 (1968).
- [60] R. Graeffe, J. Heleskivi, *Acta Polytech. Scand.*, *Phys. Nucl.*, Series, No 42 (1966).
- [61] A. Branwood, O. H. Hughes, R. H. Tredgold, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **79**, 1161 (1962).
- [62] N. M. Bashara, *Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council*, Publ. No 1238, **68**, (1965); cyt. za *Chem. Abstr.*, **63**, 6424b (1965).
- [63] W. Helfrich, P. Mark, *Z. Phys.*, **171**, 527 (1963).
- [64] R. M. Blakney, H. P. Grunwald, *Phys. Rev.*, **159**, 664 (1967).

Artykuły referatowe i monografie

- [A-1] M. A. Lampert, *Rept. Progr. Phys.*, **27**, 329 (1964).
- [A-2] M. A. Lampert, *Proc. IRE*, 1781 (1962).
- [A-3] R. H. Tredgold, *Space Charge Conduction in Solids*, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [A-4] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience, New York 1963, rozdz. 4.
- [A-5] W. Helfrich, w: *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger (eds.), Vol. 3, Interscience, New York 1967.
- [A-6] F. Gutmann, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, J. Wiley Inc., New York 1967, rozdz. 10.
- [A-7] I. Smejtek, *Českoslov. Čas. Fys.*, **19**, 554 (1969).

TREŚĆ

B. Polacka — Fluorescencja ekscimerowa roztworów	669
M. A. Herman — Rekombinacja promienista nośników ładunku w fosforu galu	685
Z. Zboiński, J. Sworakowski — Prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym w stałych dielektrykach	713

CONTENTS

B. Polacka — Excimer Fluorescence of Solutions	669
M. A. Herman — Radiative Recombination in Gallium Phosphide	685
Z. Zboiński, J. Sworakowski — Space-Charge-Limited Currents in Solid Dielectrics	713

Indeks 37145