

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



ПРЕПРИНТ

7

В.С. ГОРЕЛИК, А.Л. КАРУЗСКИЙ,
П.П. СВЕРБИЛЬ, А.В. ЧЕРВЯКОВ

**ОБЪЕМНОЕ ВТОРИЧНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
В ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
И ДИЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

Москва 2003

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва

В.С. Горелик, А.Л. Карузский, П.П. Свербиль, А.В. Червяков

**ОБЪЕМНОЕ ВТОРИЧНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В
ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И
ДИЭЛЕКТРИКАХ
ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

Москва

2003

Выполнены исследования объемного вторичного излучения (фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света) в широкозонных полупроводниках (GaP, ZnSe) и конденсированных диэлектриках при различных температурах. Проведены оценки низкотемпературных изменений диэлектрических констант. Впервые установлено, что при возбуждении спектров вторичного излучения непрерывным маломощным гелий-неоновым лазером, линия генерации которого находится в области прозрачности фосфида галлия, наблюдается антистоксова фотолюминесценция из объема образца, обусловленная межзонной, а также примесной рекомбинацией. Аналогичный эффект при низких температурах наблюдается в селениде цинка при возбуждении спектров вторичного излучения аргоновым лазером. Установлено, что фотолюминесценция из объема образца обнаруживается также в ряде конденсированных диэлектриков (углеводороды и нефть) при комнатной температуре. Полученные результаты открывают возможность анализа примесей, присутствующих внутри объема полупроводников и диэлектриков, на основе регистрации спектров объемной фотолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (02-02-16221).

Введение

Если энергия квантов возбуждающего излучения E_0 больше ширины запрещенной зоны полупроводника или диэлектрика, то вторичное излучение возникает лишь в тонком приповерхностном слое (несколько микрон) исследуемого материала. Соответственно анализ спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния (КР) в этом случае дает информацию об электронном и колебательном спектрах лишь тонкого приповерхностного слоя полупроводника. Наблюдаемое при этом вторичное излучение может находиться как в стоксовой ($\omega' < \omega_0$), так и в антистоксовой ($\omega' > \omega_0$) областях. Здесь ω' и ω_0 – частоты вторичного и возбуждающего (первичного) излучений, соответственно. Интенсивность I_a антистоксова излучения, как правило, оказывается меньше интенсивности I_s вторичного излучения, обусловленного стоксовыми процессами (правило Стокса). В частности, для КР при сравнительно небольших значениях Ω , согласно соотношениям Эйнштейна для спонтанного излучения и поглощения, имеет место:

$$\frac{I_a}{I_s} \cong \frac{n}{n+1} = e^{-\frac{\hbar\Omega}{kT}}. \quad (1)$$

Здесь $n=1/(\exp(\hbar\Omega/kT)-1)$ – среднее число фононов на одну моду при температуре T , а $\Omega=|\omega'-\omega_0|$ – частота соответствующего колебания. Как следует из (1), при уменьшении температуры образца интенсивность антистоксовых процессов КР должна резко уменьшаться. Аналогичная ситуация в равновесных условиях должна иметь место и для фотолюминесценции.

Если энергия квантов возбуждающего излучения E_0 меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, то вторичное излучение возникает внутри объема образца. В частности, это имеет место для процессов КР. Если в материале присутствуют примесные центры, то объемное излучение может возникать и для процессов фотолюминесценции, обусловленной примесными хромофорными группами. Объемная антистоксова фотолюминесценция может быть обусловлена ступенчатым фотовозбуждением энергетических уровней с участием примесных центров.

В настоящее время известны антистоксовые люминофоры [1], для которых интенсивность антистоксовой люминесценции аномально велика. Особый класс антистоксовых люминофоров представляют собой монокристаллы или стекла с примесными центрами – редкоземельными элементами (иттербием, туллийем, гольмийем и др.). Первичное (возбуждающее) излучение в таких люминофорах возбуждает долгоживущие электронные состояния редкоземельных элементов. На втором этапе может происходить дальнейшее возбуждение этих центров с последующим высвечиванием антистоксовой фотолюминесценции.

Известно также проявление антистоксова вторичного излучения в конденсированных средах при возбуждении импульсными источниками света. В этом случае ответственными за антистоксово излучение могут быть следующие процессы: 1) двухфотонно-возбуждаемая люминесценция, 2) гиперкомбинационное и гиперрэлееское рассеяние света, 3) генерация второй и смешанной оптических гармоник, 4) многофотонные процессы.

В данной работе ставилась задача исследований характеристик объемного вторичного излучения в широкозонных полупроводниках и диэлектриках, возбуждаемых лазерными источниками, энергия квантов которых не превышала ширины запрещенной зоны E_g исследуемого материала и фотовозбуждение носителей происходило в объеме образца.

1. Методика исследований объемного вторичного излучения в полупроводниках и диэлектриках, возбуждаемого непрерывным лазерным излучением.

Схема установки приводится на рис. 1. В качестве источников непрерывного возбуждающего излучения применялись гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 nm и мощностью 5 mW и аргоновый лазер с длинами волн генерации 476.5, 488.0 и 514.5 nm мощностью в диапазоне 5 – 100 mW, соответственно. Исследуемые образцы представляли собой ориентированные кристаллы, порошки и жидкости.

Регистрация спектров вторичного излучения проводилась на автоматизированном спектрометре ДФС-24 с минимальной шириной аппаратной функции около 0.7 cm^{-1} . Сканирование по спектру осуществлялось путем поворота дифракционных решеток спектрометра, управляемого с помощью компьютера [2].

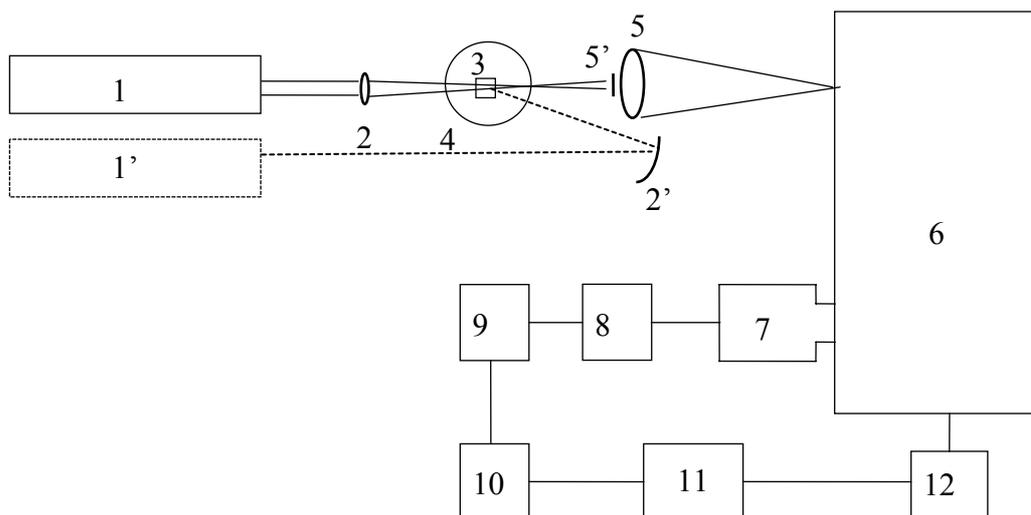


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для исследования низкотемпературных спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния: 1,1' - лазер, 2- объектив, 2'-вогнутое зеркало, 3- образец, 4- криостат, 5- конденсор, 5'-экран, 6- монохроматор, 7- ФЭУ, 8- усилитель-формирователь, 9- дискриминатор, 10- счетчик импульсов, 11- компьютер, 12- блок управления монохроматором.

Образцы исследовались при комнатной температуре ($T=300$ К) и при температуре жидкого гелия ($T=4.2$ К). В процессе измерений при низких температурах образец находился в жидком гелии в оптическом гелиевом криостате, сконструированном в Криогенном отделе ФИАН.

Для тестирования образцов в некоторых случаях анализировались также их спектры отражения и поглощения. При этом в качестве источника излучения использовалась галогенная лампа накаливания мощностью 40 W.

2. Результаты исследований спектров вторичного излучения в монокристаллах фосфида галлия.

2.1 Комбинационное рассеяние в фосфиде галлия

Были получены спектры КР и фотолюминесценции для двух типов монокристаллических образцов фосфида галлия с ориентацией поверхности (100) и (111). Исследуемые образцы были выращены без специального введения примесей.

Спектры КР регистрировались для двух геометрий рассеяния: «вперед» и «назад» (положения лазера 1 и 1' на рис.1). При этом угловая апертура составляла 10 градусов, что обеспечило возможность наблюдения поляритонного рассеяния света.

На рис. 2(a,b) представлены полученные стоксовы спектры КР в фосфиде галлия, возбуждаемые гелий-неоновым лазером, для геометрий рассеяния «вперед» и «назад» соответственно для образца с ориентацией поверхности (111) при температурах 300 К и 4.2 К.

Как видно из рис. 2,a, в спектре КР проявляются три максимума. Наиболее высокочастотный максимум соответствует возбуждению в стоксовом процессе КР продольного оптического фонона (LO); два других максимума с более низкими частотами соответствуют поперечному оптическому фонону (TO) и поляритону (P) нижней поляритонной ветви. При $T=4.2$ К фононный и поляритонный максимумы в спектре КР разделяются наиболее отчетливо (см. рис. 2,a).

В геометрии рассеяния «назад» (рис. 2,b) также обнаруживаются резкие пики, соответствующие LO и TO-фононам; в области частоты поперечного оптического колебания (TO) поляритонный максимум не проявляется в соответствии с известными условиями рассеяния света на поляритонах с учетом закона сохранения квазиимпульса в элементарном процессе КР [3].

При исследовании спектра образца с поверхностью (100) в наблюдаемом спектре при геометрии рассеяния «вперед» и «назад» обнаруживается лишь максимум, обусловленный продольным оптическим фононом (LO). Такой факт хорошо согласуется с правилами отбора КР для LO и TO-фононов с учетом вида тензора КР фосфида галлия при обсуждаемой геометрии рассеяния и закона сохранения квазиимпульса в элементарном процессе КР [3].

Анализ антистоксовой области спектра в диапазоне $0-500$ cm^{-1} показал полное отсутствие КР в пределах чувствительности установки при гелиевой температуре образца, что согласуется с соотношением (1) с учетом значений

частот ТО и LO -фононов и значения температуры $T=4.2$ К и указывает на отсутствие заметного перегрева образца возбуждающим лазерным излучением.

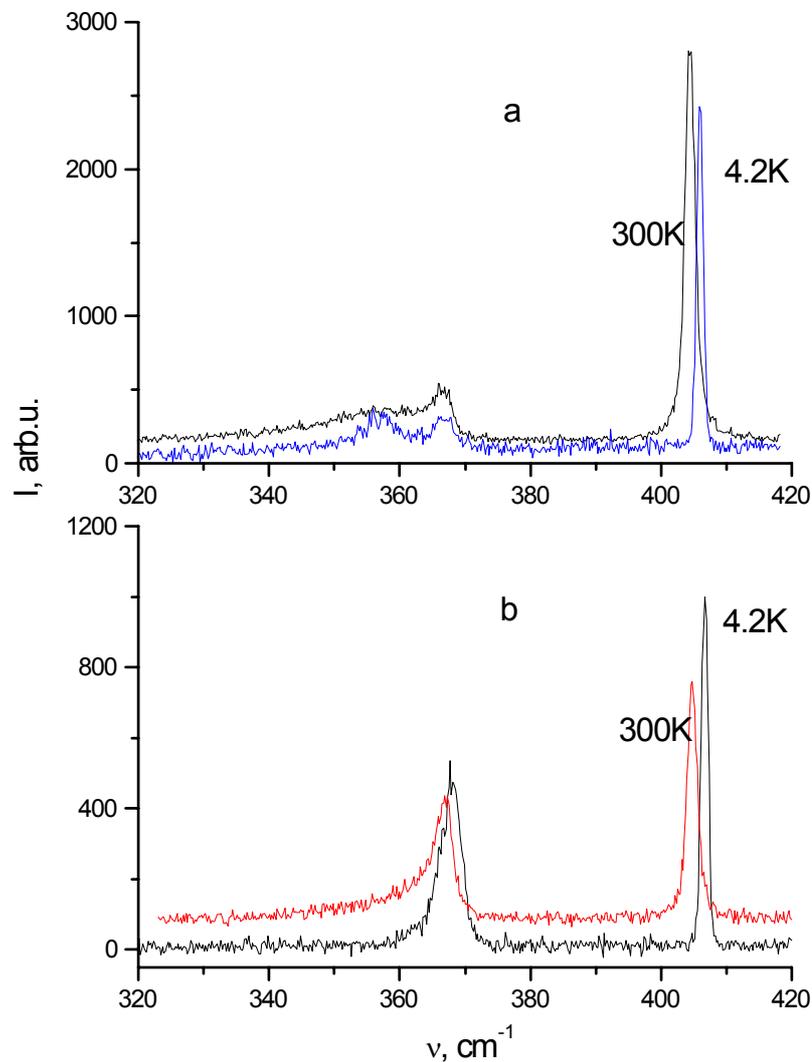


Рис. 2. Спектры КР в фосфиде галлия с ориентацией поверхности (111) при двух температурах: 4.2 и 300 К; а - геометрия рассеяния «вперёд», б - геометрия рассеяния «назад». Для наглядности поляритонной части, на рис. а спектр при 300 К прописан при большей чувствительности, достигаемой при измерениях вне гелиевого криостата за счёт исключения потерь на отражение от 6 кварцевых окон, соответствующих ослаблению сигнала до 0.56 от исходной величины. На рис. б спектры при 4.2 и 300 К прописаны с одинаковой чувствительностью в гелиевом криостате.

Наблюдаемая полуширина линии КР на ТО-фононе составила около 5 cm^{-1} при комнатной температуре и около 2 cm^{-1} при гелиевой. Соответственно ширина линии КР на LO-фононе составила около 2 cm^{-1} при комнатной температуре, а при температуре жидкого гелия - около 0.7 cm^{-1} для рассеяния «вперед» и около 0.9 cm^{-1} для рассеяния «назад» при ширине аппаратной функции спектрометра 0.7 cm^{-1} . Абсолютная интенсивность рассеяния в

максимуме линий увеличивается приблизительно в 1.5 раза при уменьшении температуры от комнатной до 4.2 К (рис. 2,b). При этом спектральное положение максимумов фононных линий КР сдвигается в сторону больших волновых чисел от 404.7 до 406.7 cm^{-1} для LO фонона и от 367.1 до 368.1 cm^{-1} для TO фонона (рис. 2,b). Уменьшение ширины TO линии КР при температуре жидкого гелия сопровождается уменьшением асимметрии её формы. Вытянутое низкочастотное крыло TO-линии при температуре 300 К обусловлено сильной частотной зависимостью затухания TO-фонона вследствие близости комбинационной полосы рассеяния на TA+LA фононах в X точке зоны Бриллюэна, расположенной в области 360 cm^{-1} [4]. Уменьшение асимметрии низкочастотного крыла при 4.2 К указывает на уменьшение интенсивности комбинационной TA+LA линии при понижении температуры, что согласуется с данными [4], полученными при более высоких температурах (110÷300 К).

Сравнение спектров КР "вперёд" (рис. 2,a) и "назад" (рис. 2,b) демонстрирует наличие небольшого ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$) сдвига фононных пиков для рассеяния "назад" в сторону больших волновых чисел. Так LO пик КР для 4.2 К наблюдается в области 406.7 cm^{-1} , а для рассеяния "вперёд" в области 406.1 cm^{-1} .

2.2 Антистоксова фотолюминесценция в кристаллах фосфида галлия

Наряду со спектрами КР, были исследованы спектры фотолюминесценции в стоксовой и антистоксовой областях. Впервые при возбуждении спектров вторичного излучения непрерывным гелий-неоновым лазером относительно малой мощности обнаружено, что при температуре жидкого гелия наблюдается антистоксова фотолюминесценция (АФЛ), интенсивность которой существенно превышает интенсивность стокова вторичного излучения (см. рис. 3). При переходе от температуры жидкого гелия к температуре жидкого азота АФЛ практически исчезает. В спектре АФЛ доминирует широкая полоса с максимумом около 2.2 eV. Кроме неё наблюдается небольшой широкий пик межзонной АФЛ с максимумом в области энергии ширины запрещённой зоны $E_g=2.338 \text{ eV}$ [5]. Слабые узкие линии, заметные в спектре вблизи возбуждающей линии He-Ne лазера и вблизи 2.271 eV, не связаны с фосфидом галлия и обусловлены спонтанным излучением газового разряда в лазере. В доминирующей широкой полосе АФЛ при температуре жидкого гелия присутствует несколько фононных повторений со сдвигом 50 meV, близким к энергии LO-фонона в Γ точке зоны Бриллюэна, наблюдаемого в стоксовой области спектра КР (обозначен стрелкой на этом рисунке). Аналогичная широкая, модулированная фононными повторениями полоса при возбуждении GaP пучком электронов и последующей рекомбинации донорно-акцепторных (D-A) пар наблюдалась ранее в работе [6].

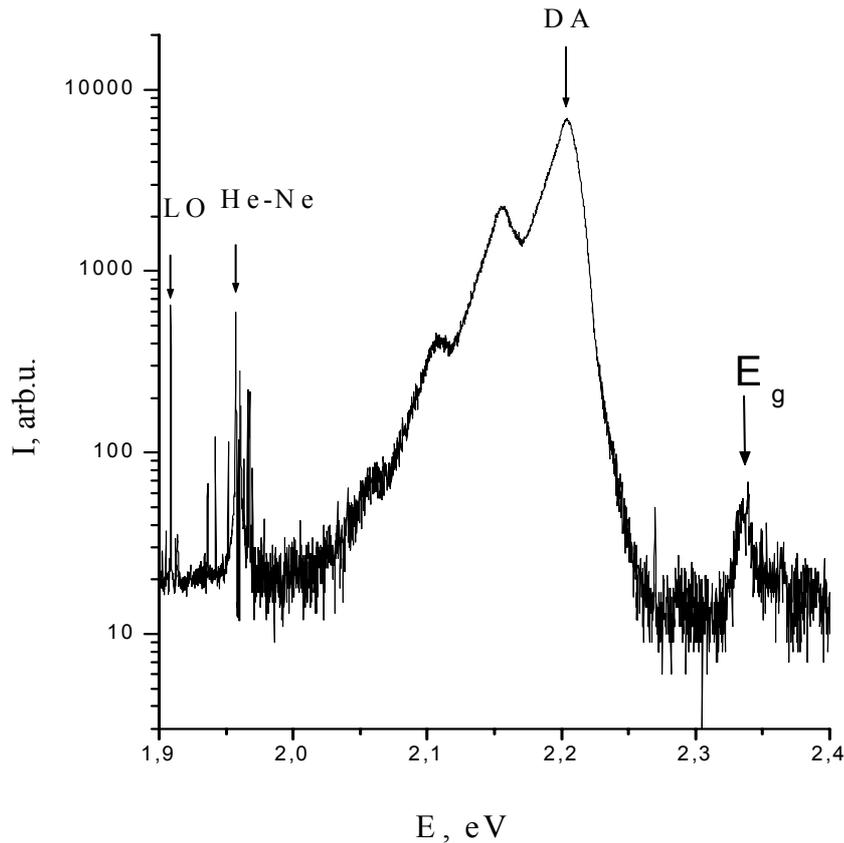


Рис. 3. Спектр вторичного излучения в стоксовой и антистоксовой области в кристалле фосфида галлия ориентации (100) при $T=4.2$ К, возбуждаемого гелий-неоновым лазером ($\lambda_0=632.8$ nm, $E_0=1.96$ eV) в диапазоне 1.9 - 2.4 eV; DA - положение максимума интенсивности донорно-акцепторной рекомбинации, стрелка справа соответствует межзонной рекомбинации.

Рис. 4 иллюстрирует комбинированные спектрально-временные характеристики изменения интенсивности АФЛ, полученные при периодическом прерывании возбуждающего светового пучка (одна секунда – освещение, две секунды – затемнение). При этом решетки спектрометра осуществляли сканирование по спектру с постоянной скоростью. Таким образом, верхняя огибающая спектра на рис. 4 аналогична кривой, приведенной на рис. 3, а нижняя огибающая соответствует распределению интенсивности послесвечения АФЛ при времени задержки 2 s после выключения возбуждения. При увеличении времени задержки наблюдается сдвиг спектрального положения максимума линии (указаны стрелками) в сторону меньших энергий.

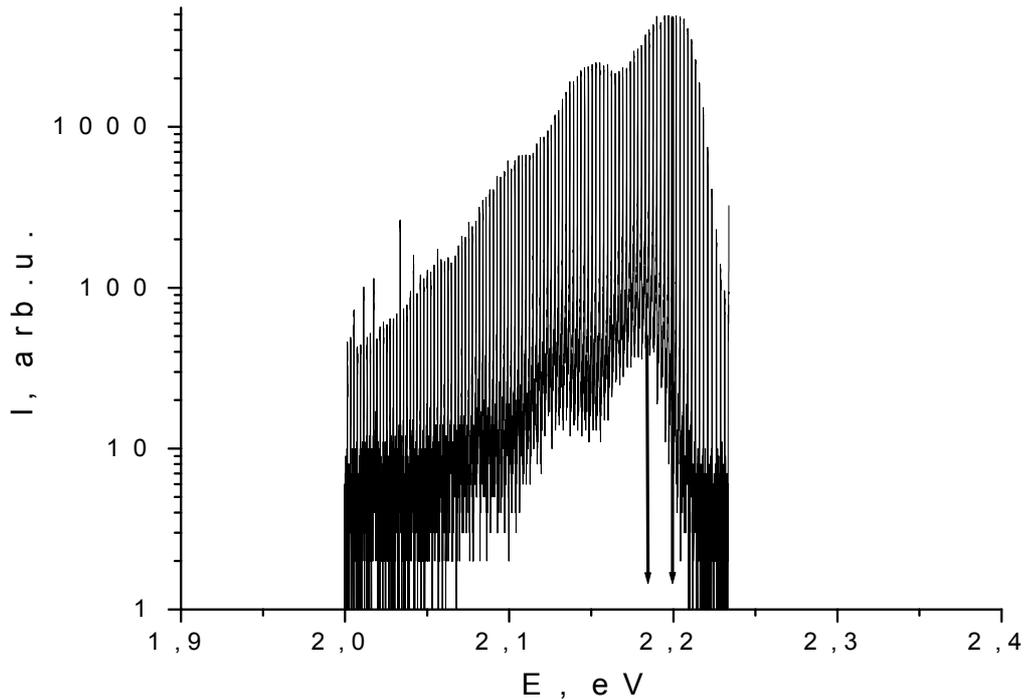


Рис. 4. Изменение интенсивности АФЛ в GaP при $T=4.2$ К при одновременном сканировании по спектру и циклическом возбуждении гелий-неоновым лазером (одна секунда – освещение, две секунды – затемнение).

Более подробно кинетика спада АФЛ после выключения возбуждающего лазерного пучка показана на рис. 5 для трех значений энергии АФЛ: 2.2 eV, 2.15 eV (максимум АФЛ и его первое LO-фононное повторение) и в промежутке между этими максимумами при 2.175 eV. Как видно из этого рисунка, время спада интенсивности АФЛ в 100 раз от стационарного значения составляет около 5 s в максимуме спектра ($E=2.2$ eV – кривая 2) и около 20 s при $E=2.15$ eV (первое LO повторение – кривая 3), а при промежуточной энергии ($E=2.175$ eV – кривая 1) время спада составляет более 60 s. Эти зависимости также указывают на сдвиг максимума линии с задержкой в сторону меньших энергий. Отметим, что видимое глазом послесвечение в GaP при гелиевой температуре длится более минуты.

Рис. 6 иллюстрирует изменение спектров АФЛ с увеличением интенсивности возбуждения гелий-неоновым лазером (кривые 1, 2) а также аналогичных спектров ФЛ с увеличением энергии E_0 возбуждающего кванта выше ширины запрещённой зоны $E_g=2.338$ eV (кривые 3, 4). Как видно из этого рисунка, с увеличением энергии возбуждающего кванта наблюдается систематический сдвиг основного максимума (показан стрелкой) в сторону более высоких энергий.

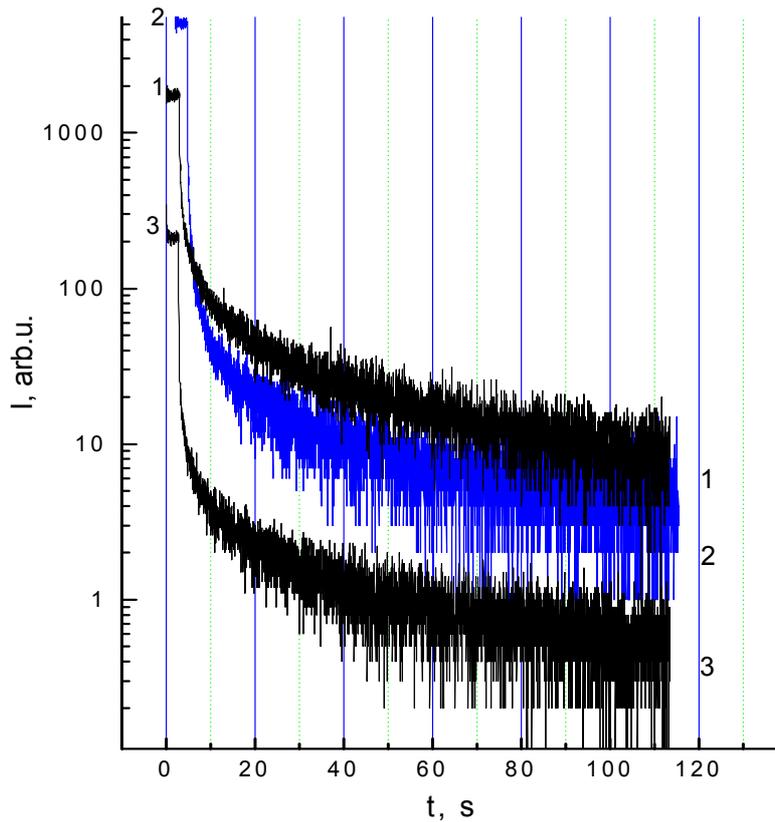


Рис. 5. Кинетика спада АФЛ при трех различных энергиях после выключения возбуждающего излучения ($E_0=1.96$ eV): кривая 1 при энергии 2.175 eV; 2 – при 2.2 eV; 3 – при 2.15 eV. Кривая 3 смещена вниз по вертикали на один порядок для наглядности.

Кроме того, на наиболее интенсивном спектре ФЛ (кривая 4 на рис. 6) появляются серии узких линий в интервале 2.24–2.30 eV. Рис. 7 более подробно иллюстрирует присутствие резких пиков фотолуминесценции в диапазоне 2.24 – 2.32 eV, которые в соответствии с литературными данными [5] следует отнести к примесным центрам типа близкорасположенных донорно-акцепторных пар S-C.

В спектре ФЛ рис.7 наблюдается слабая бесфонная линия экситона, связанного на доноре S (2.310 eV). Более наглядно экситонные переходы проявляются на спектрах отражения. Так, кроме пика поглощения экситона, связанного на нейтральном доноре S, в спектре отражения на рис.8 виден пик 2.318 eV, обусловленный бесфонным переходом экситона, связанного на нейтральном изоэлектронном центре – примеси азота [5-10].

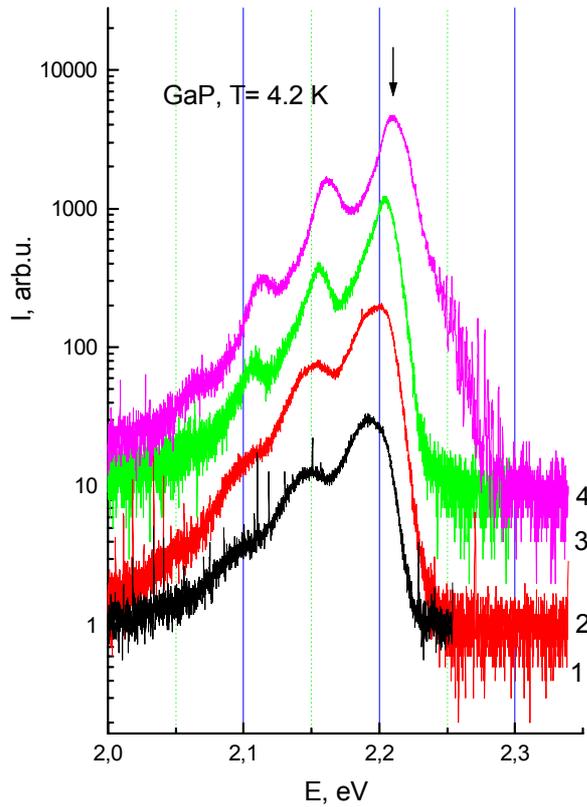


Рис. 6. Спектры АФЛ и ФЛ в GaP при $T=4.2$ К при различном возбуждении: 1 – $E_0=1.96$ eV (мощность 0.6 mW), 2 – $E_0=1.96$ eV (мощность 5 mW), 3 – $E_0=2.54$ eV, 4 – $E_0=2.6$ eV.

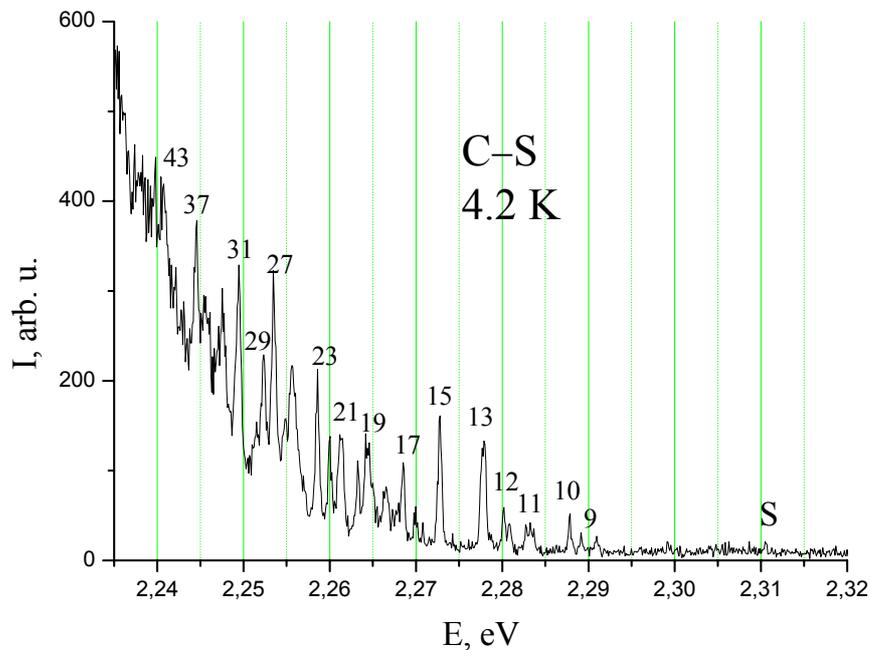


Рис. 7. Спектр донорно-акцепторной рекомбинации в GaP при $T=4.2$ К в диапазоне 2.23–2.32 eV. Числа возле пиков, согласно [5], соответствуют номерам оболочек подрешёток доноров S и акцепторов C, справа отмечен (S) слабый пик связанного на сере экситона.

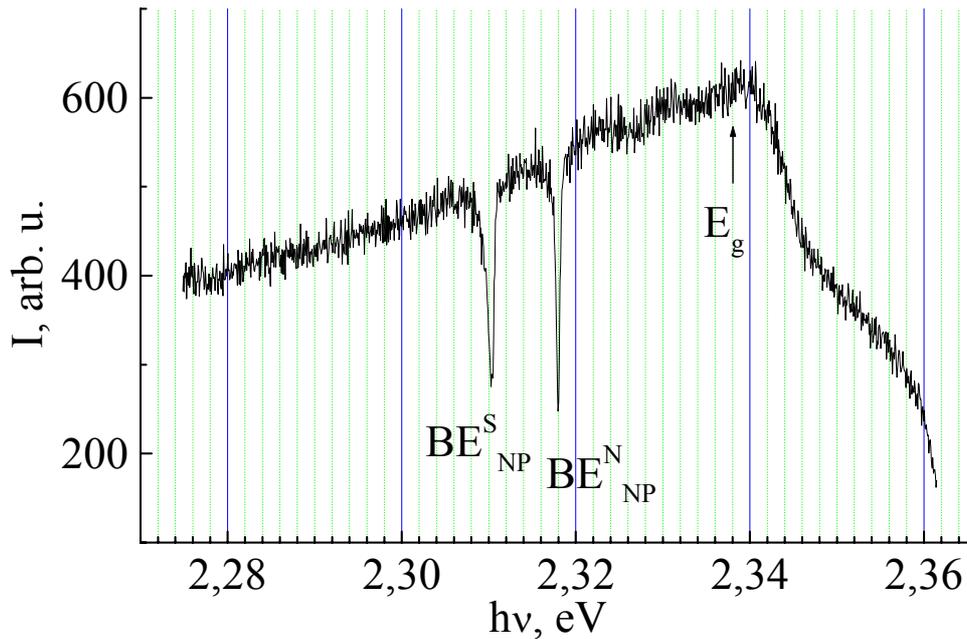


Рис. 8. Спектр отражения GaP при $T=4.2$ К. E_g – край зоны, BE_{NP}^S – бесфононная линия экситона, связанного на сере, BE_{NP}^N – бесфононная линия экситона, связанного на азоте.

2.3 Обсуждение результатов для фосфида галлия

2.3.1 Низкотемпературные изменения диэлектрических свойств фосфида галлия

Наблюдающиеся на рис. 2 спектральные сдвиги LO и TO линий КР при понижении температуры позволяют оценить изменения диэлектрических свойств фосфида галлия при охлаждении от 300 до 4.2 К. Согласно динамической теории кристаллических решёток [11], расщепление между LO и TO частотами (ω_{LO} и ω_{TO}) дипольно-активных колебаний решётки в двухатомных кубических кристаллах полярных полупроводников определяется вкладом дальнедействующих дипольных сил (внутреннего поля) и выражается через высокочастотную (электронную) диэлектрическую проницаемость (ДП) ϵ_∞ и макроскопический заряд Борна Z_B :

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{Z_B^2}{\epsilon_\infty} \delta^2, \quad (2)$$

где

$$\delta^2 = \frac{4\pi e^2}{\mu V_0}. \quad (3)$$

Здесь e – заряд электрона, V_0 – объём примитивной ячейки, μ – приведённая масса колеблющихся ионов. Относительным изменением параметра кристаллической решётки $a=0.545$ nm фосфида галлия в интервале температур от 300 до 1.6 К, не превышающим 0.1% [12-14], и

соответствующим изменением параметра δ^2 можно пренебречь по сравнению с относительным температурным изменением ДП ε_∞ в формуле (2). Предполагая макроскопический заряд Z_B неизменным при охлаждении и используя значение $\varepsilon_\infty=9.09$ [4, 5] при 300 К и измеренные значения волновых чисел ($\nu=\omega/2\pi c$) ν_{LO} и ν_{TO} (404.7 и 367.1 cm^{-1} при 300 К и 406.7 и 368.1 cm^{-1} при 4.2 К, соответственно) получим из (2) оценку электронной ДП при 4.2 К $\varepsilon_\infty=8.82$.

Из соотношения Лиддейна-Сакса-Теллера (ЛСТ) [15]

$$\varepsilon_0 = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \varepsilon_\infty \quad (4)$$

при использовании измеренных значений ω_{LO} и ω_{TO} и значения $\varepsilon_\infty=8.82$, полученного по формуле (2) из наших экспериментальных данных, находим низкочастотную ДП ε_0 , которая оказывается равной 11.05 при 300 К и 10.76 при 4.2 К в хорошем согласии с известными результатами $\varepsilon_0=11.1$ [4, 5, 12] при 300 К и 10.75 [5, 12] при 4.2 К.

Полученное согласие экспериментальных оценок статической ДП ε_0 подтверждает предположение о неизменности макроскопического заряда Z_B при понижении температуры. Согласно динамической теории кристаллических решёток [11], заряд Борна и электронная ДП связаны соотношением

$$Z_B = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} Z, \quad (5)$$

где Z – эффективный ионный заряд Сигети [16]. Оценим изменение величины заряда Сигети в GaP при охлаждении от 300 до 4.2 К. С учётом известных величин заряда электрона $e=4.8029 \times 10^{-10}$ CGSE, объёма примитивной ячейки $V_0=a^3/4=4.05 \times 10^{-23}$ cm^3 и приведенной массы колеблющихся ионов $\mu=3.56 \times 10^{-23}$ g фосфида галлия, получаем по формуле (3) значение $\delta=4.486 \times 10^{13}$ s^{-1} (238 cm^{-1}) и затем из (2) определяется величина макроскопического заряда Борна $Z_B=2.158$. Из соотношения (5) с помощью полученной экспериментальной оценки низкотемпературной высокочастотной ДП $\varepsilon_\infty=8.82$ находим значения эффективного ионного заряда $Z=0.584$ при 300 К и 0.598 при 4.2 К. Значение Z для комнатной температуры хорошо совпадает с величиной $Z=0.58$, полученной в работе [17].

Наблюдающийся на рис. 2 небольшой (~ 0.5 cm^{-1}) сдвиг фононных пиков в сторону больших волновых чисел для рассеяния "назад" (b) по сравнению с рассеянием "вперёд" (a) указывает, по-видимому, на проявления пространственной дисперсии.

2.3.2 Анализ примесей в объёме кристалла по спектрам антистоксовой фотолуминесценции в фосфиде галлия

Спектральное положение и кинетика наблюдавшегося спектра, представленные на рисунках 3-5, указывают на то, что доминирующая полоса АФЛ из объёма кристалла фосфида галлия обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией [5, 6, 12]. Из рис. 4 следует, что через 2 s после перекрытия

пучка гелий-неонового лазера (нижняя огибающая кривая) максимум спектра (показан стрелками) сдвигается в сторону меньших энергий. Это можно объяснить тем, что с увеличением времени задержки рекомбинируют более долгоживущие далекие электронно-дырочные пары, кулоновская энергия связи которых соответственно уменьшается и энергия кванта бесфононной излучательной рекомбинации может быть представлена выражением [5, 6, 12]:

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

где E_g – ширина запрещённой зоны, E_A и E_D – энергии ионизации невзаимодействующих донора и акцептора, e – заряд электрона, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость кристалла, r – расстояние между донором и акцептором.

Увеличением времени жизни рекомбинации с ростом расстояния между акцептором и донором объясняются и кинетические зависимости интенсивности в различных точках спектра D-A полосы АФЛ представленные на рис. 5. Интенсивность бесфононной рекомбинации электронов и дырок на D-A парах, расположенных на наиболее вероятных расстояниях и излучающих в области максимума D-A полосы (кривая 2 на рис. 5 для $E=2.2$ eV), спадает в 100 раз за 5 s. Интенсивность бесфононной рекомбинации более удалённых D-A пар с меньшей энергией кванта излучения $E=2.175$ eV (кривая 1) спадает в 100 раз за минуту. Увеличение времени спада на кривой 3 для $E=2.15$ eV до 20 s обусловлено тем, что в эту точку спектра дают вклад как более удалённые пары, соответствующие низкоэнергетическому хвосту бесфононной линии рекомбинации, так и пары, расположенные на наиболее вероятных расстояниях, за счёт первого ЛО-фононного повторения максимума полосы.

Сдвиг максимума полосы D-A рекомбинации с увеличением интенсивности возбуждения АФЛ и с увеличением энергии E_0 возбуждающего кванта выше ширины запрещённой зоны (рис. 6) соответствует рекомбинации менее удалённых электронов и дырок. При возбуждении квантами с энергией 2.54–2.6 eV свет поглощается в субмикронном приповерхностном слое, что приводит к высокой концентрации носителей и малому среднему расстоянию между ними. В отличие от приповерхностного возбуждения, при энергии возбуждения $E_0=1.96$ eV рекомбинация осуществляется из всего освещённого объема полупроводника. При уменьшении интенсивности гелий-неонового лазера максимум интенсивности АФЛ смещается в область меньших энергий (рис. 6, кривые 2, 1) из-за уменьшения концентрации возбуждённых носителей.

Спектральное положение широкой полосы D-A АФЛ (рис. 3, 4, 6) и характерных узких пиков от близко расположенных донорно-акцепторных пар (рис. 7) указывает на то, что основной донорной примесью в объёме исследованных образцов является сера, а основным акцептором служит углерод [5]. Это подтверждается и тем, что в спектре ФЛ на рис. 7 наблюдается экситон, связанный на сере. Наблюдаемый спектр по своей

форме близок к спектру люминесценции, наблюдавшейся в работе [5] и соответствующей концентрации серы $\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Из спектра отражения (рис. 8) следует, что образцы содержат также заметную концентрацию ($\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) изоэлектронной примеси азота.

2.3.3 О возможном механизме возбуждения антистоксовой фотолюминесценции в фосфиде галлия

Наблюдавшаяся ранее АФЛ в фосфиде галлия при температурах жидкого гелия [7-10] возбуждалась мощными ($\geq 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$) импульсами лазерного источника и имела характерную для двухфотонного возбуждения квадратичную зависимость интенсивности АФЛ от мощности возбуждения. Как показали наши измерения, спектральная интенсивность АФЛ в стационарных условиях линейно растет с увеличением интенсивности возбуждения от 0.05 до 5 mW (см., например, данные на рис. 6). Линейная зависимость свидетельствует о том, что процесс возбуждения АФЛ при относительно малой мощности возбуждающего гелий-неонового лазера носит ступенчатый, а не двухфотонный характер. По-видимому, на первом этапе при освещении кристалла в области прозрачности возбуждаются примесные центры, характеризующиеся глубокими уровнями энергии в запрещенной зоне, большими временами жизни и принципиальной возможностью существования в нескольких зарядовых состояниях. Примером таких центров в фосфиде галлия могут служить донорно-акцепторные пары или комплексы с участием кислорода или меди и, возможно, изоэлектронная примесь азота. Процесс возбуждения можно рассматривать как поглощение кванта света таким центром в кристалле с последующим формированием локализованного поляритона верхней поляритонной ветви вблизи центра зоны Бриллюэна, характеризующегося аномально низкой групповой скоростью ($k \rightarrow 0$). При нагревании кристалла происходит быстрая поляритон-фононная релаксация возбужденного состояния. В рассматриваемом нами случае низких температур такой поляритон оказывается долгоживущим. Под действием возбуждающего излучения может происходить дальнейшее возбуждение обсуждаемого центра, сопровождающееся образованием свободного носителя и последующей его рекомбинацией.

На рис. 3 обнаруживается полоса излучения, соответствующая межзонному переходу ($E=E_g$). При этом экситонного излучения практически не наблюдается. Это можно объяснить следующим образом. В случае обычного приповерхностного возбуждения ФЛ квантами с энергией, большей ширины запрещенной зоны, сильное поглощение возбуждающего излучения приводит к высокой концентрации электронно-дырочных пар, достаточной для нейтрализации заряженных примесей и образования экситонов. Напротив, при фотовозбуждении излучением в области прозрачности образца в условиях гелиевых температур поглощение света и концентрация неравновесных носителей малы, что приводит к достаточно высокой концентрации заряженных состояний типа донорных и акцепторных ионов. Концентрация

"замороженной" плазмы из таких заряженных состояний оказывается достаточной [18, 19], чтобы препятствовать образованию характеризующихся относительно большим борновским радиусом экситонов. В результате не связанные на донорах и акцепторах неравновесные носители находятся в состоянии плазмы свободных носителей и обуславливают линию межзонной АФЛ на рис. 3.

Таким образом, в данной работе установлено, что при облучении кристалла фосфида галлия при $T=4.2$ К гелий-неоновым лазером в области прозрачности данного материала в объеме образца происходит электронное возбуждение долгоживущих локализованных примесных центров и образование дырок в валентной зоне. На следующем этапе под действием света электроны с примесных центров переходят в зону проводимости. В дальнейшем происходит электронно-дырочная рекомбинация.

Наблюдаемые при этом спектры объемной АФЛ позволяют получить информацию о примесных центрах, присутствующих в объеме полупроводникового материала. Выполнен анализ примесей в объеме исследованных кристаллов фосфида галлия. Такой результат может быть использован в дальнейшем для мониторинга примесных состояний в реальных полупроводниковых кристаллах, а также для совершенствования технологии получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

Кроме того, ступенчатое возбуждение свободных носителей в области лазерного луча в кристалле открывает возможности для создания фотостимулированной проводимости в объеме полупроводника в условиях, когда длина волны возбуждающего излучения больше длины волны «красной границы» фотопроводимости.

Проведены оценки низкотемпературных изменений диэлектрических свойств фосфида галлия. Получены значения высокочастотной ДП и эффективного ионного заряда при температуре 4.2 К.

3. Результаты исследований объемного вторичного излучения в монокристаллах ZnSe

3.1. Литературные данные

Селенид цинка характеризуется пространственной группой симметрии T_d^2 и является прямозонным полупроводником, ширина запрещенной зоны которого составляет 2.67 eV при комнатной температуре и 2.818 eV при температуре 4.2 К [20].

В монокристаллах селенида цинка, как и в ряде других соединений типа $A^{II}B^{VI}$, ранее наблюдалась фотолюминесценция в антистоксовой области при температуре кипения жидкого гелия [21]. Такой эффект изучался для кристаллов ZnSe при возбуждении непрерывным немонахроматическим источником света с использованием интерференционных фильтров. В этом случае разрешающая способность при регистрации спектров была невысокой (около 10 nm). В работе [22] исследовалась антистоксова люминесценция монокристалла ZnSe, легированного Cr, при возбуждении линией 514.5 nm

аргонового лазера в области прозрачности этого кристалла. При этом остались неизученными особенности антистоксовой люминесценции в образцах селенида цинка без специально вводимых примесей. В настоящей работе была поставлена задача получения более детальных спектров люминесценции селенида цинка в стоксовой и антистоксовой области при непрерывном лазерном возбуждении на различных длинах волн в области прозрачности кристалла.

3.2. Результаты исследований селенида цинка, полученные в данной работе

Исследовались монокристаллы ZnSe без специально вводимых примесей со структурой типа сфалерита и ориентацией [100], полученные методом выращивания монокристаллов из паровой фазы [23].

Схема используемой экспериментальной установки аналогична применявшейся в работе [24] (см. рис. 1). В процессе измерений образец находился в жидком гелии в оптическом гелиевом криостате при температуре 4.2 К. Вторичное излучение возбуждалось гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 nm и мощностью 5 mW или аргоновым лазером с длинами волн генерации 514.5; 488.0 и 476.5 nm мощностью около 5; 20 и 5 mW соответственно. Энергии квантов возбуждающего излучения при этом равны 1.96; 2.41; 2.54 и 2.60 eV. Регистрация спектров вторичного излучения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-79 методом счета фотонов. Ширина аппаратной функции используемого при этом спектрометра составляла 2 – 4 cm^{-1} в исследуемом спектральном диапазоне.

На рис. 9 показаны полученные спектры вторичного излучения кристалла ZnSe при температуре 4.2 К для четырех различных энергий (1.96; 2.41; 2.54 и 2.60 eV) квантов возбуждающего излучения в геометрии рассеяния «назад». Из этого рисунка видно, что в спектрах вторичного излучения присутствуют как стоксовы, так и антистоксовы составляющие. В частности, наблюдались краевое экситонное излучение (пики в диапазоне 2.68-2.8 eV), а также три широкие полосы люминесценции, обусловленные примесной рекомбинацией, с максимумами вблизи 2.0; 2.3 и 2.5 eV. Из сравнения спектров на рис. 9 видно, что при увеличении энергии возбуждающих квантов происходит перераспределение относительных интенсивностей полос люминесценции. Особенно заметно растет интенсивность полосы с максимумом при 2.3 eV: она начинает «разгораться» при $E_{\text{возб}}=2.54$ eV, а при $E_{\text{возб}}=2.60$ eV она становится самой интенсивной в спектре. Полосы с максимумами при 2.0 и 2.3 eV наблюдались ранее при похожих условиях [21] и могут быть связаны с остаточной примесью меди [25]. Полоса с максимумом при 2.5 eV может быть связана с собственными дефектами [26]

Отметим, что зависимость интенсивности примесной фотолюминесценции от энергии (см. рис. 9) практически не претерпевает разрыва в точке, соответствующей энергии возбуждающего излучения (вблизи стрелок, отмечающих положения возбуждающих линий), т.е. при переходе от стоксовой к антистоксовой люминесценции. Отношение интенсивностей

максимумов полос 2.5 и 2.0 eV максимально (около 5) при самом низкоэнергетическом возбуждении (квантами 1.96 eV) и минимально (около 1) при возбуждении квантами 2.54 eV. Отношение интенсивности краевого излучения (2.7 – 2.8 eV) к интенсивности полосы 2.0 eV также становится минимальным при возбуждении квантами 2.54 eV. Уменьшение интенсивности вторичного излучения при понижении энергии возбуждающих квантов от 2.60 до 1.96 eV в значительной степени может быть обусловлено уменьшением коэффициента поглощения в объеме образца.

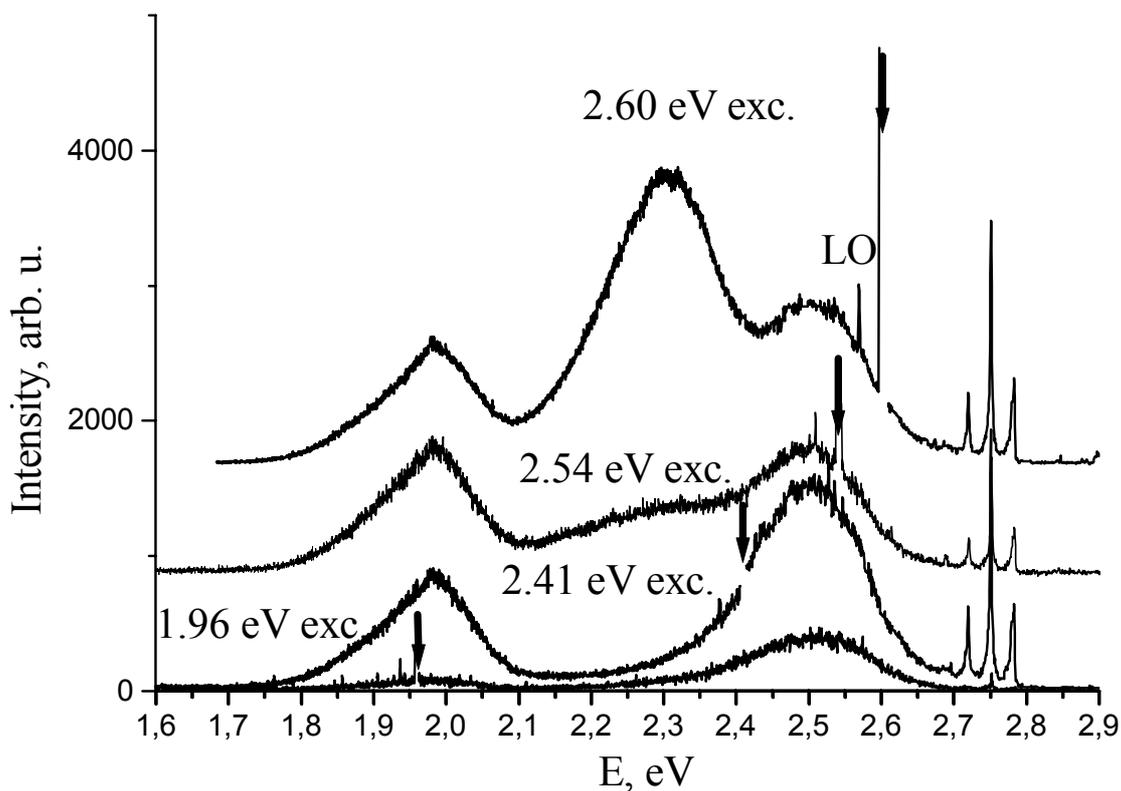


Рис. 9. Спектры стоксова и антистоксова вторичного излучения в ZnSe при температуре 4.2 К и различных энергиях (показаны стрелками) квантов возбуждающего излучения. Спектры, полученные при возбуждении квантами 2.54 и 2.60 eV, сдвинуты по вертикали для удобства восприятия. Единственная разрешенная для ориентации [100] кристалла LO- компонента КР проявляется в спектрах в виде резкого пика, смещенного на 31.6 meV в сторону меньших энергий от возбуждающей линии.

Исходя из вида спектров, можно предположить, что возбуждение краевого излучения (2.7 – 2.8 eV) и полосы люминесценции с максимумом интенсивности излучения вблизи 2.5 eV в селениде цинка квантами с энергией 1.96 – 2.60 eV происходит в основном посредством двухступенчатых процессов с участием промежуточных уровней в запрещенной зоне, расположенных в интервале 0.9 – 2.0 eV выше края валентной зоны. Такое предположение согласуется с выводами авторов работ [21,22]. В возбуждение полос с максимумами вблизи 2.0 и 2.3 eV, вносят вклад как двухступенчатые,

так и (по мере роста энергии возбуждающих квантов) одноступенчатые переходы.

Единственная разрешенная для ориентации [100] кристалла LO-компонента комбинационного рассеяния проявляется в спектрах (рис. 9) в виде небольшого резкого пика, смещенного на 31.6 meV в сторону меньших энергий от возбуждающей линии.

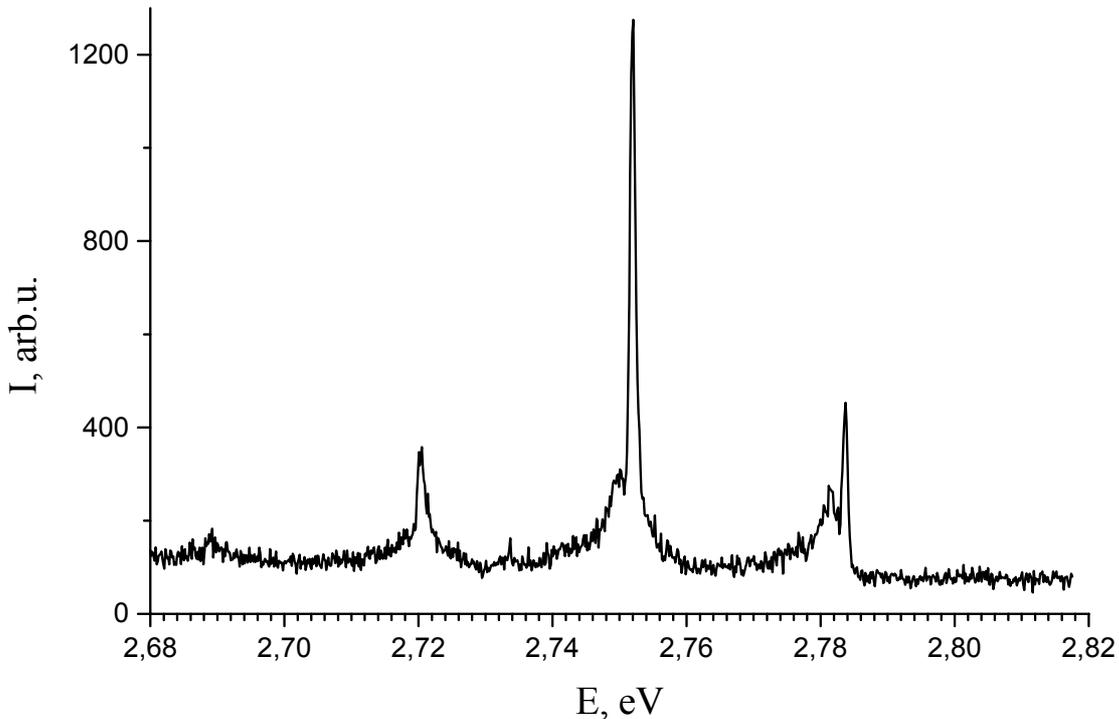


Рис. 10. Спектр вторичного излучения в кристалле ZnSe при $T = 4.2$ К в диапазоне 2.68-2.82 eV при возбуждении линией 488.0 nm (энергия возбуждающих квантов 2.54 eV).

Спектр вторичного излучения в диапазоне 2.68 – 2.82 eV при возбуждении линией 488.0 nm аргонового лазера показан на рис. 10. На этом рисунке присутствуют четыре резких эквидистантных по энергии максимума. Максимум, соответствующий наибольшей энергии (2.783 eV), в соответствии с литературными данными [27], относится к так называемой I_1^{deep} линии экситона, связанного на глубоком акцепторе. По-видимому [27], линия I_1^{deep} обусловлена комплексами, содержащими вакансии Zn. Эквидистантные резкие пики с меньшей энергией на рис. 10 являются фонными повторениями линии I_1^{deep} с энергией LO-фонона равной 31.6 meV, причем 1-е LO-повторение имеет наибольшую интенсивность в спектре. Ширина линии I_1^{deep} (а также ее первого LO-фонного повторения) на полувысоте составила 1 meV (при ширине аппаратной функции спектрометра 0,5 meV). Вблизи от линии I_1^{deep} наблюдалась менее интенсивная линия с максимумом при 2.781 eV (см. рис. 10) и полушириной около 3 meV, возможно, обусловленная экситоном, связанным на остаточной примеси меди [27].

Другой причиной, обуславливающей появление дублета экситонных линий 2.783 и 2.781 eV, может являться наличие расщепления экситонного состояния I_1^{deep} на оптически запрещенное (2.781 eV) и оптически разрешенное (2.783 eV). На это указывает существенно более высокое отношение интенсивности бесфононного запрещенного компонента дублета к интенсивности бесфононного разрешенного компонента (1:2), чем такое же отношение для соответствующих LO-фононных реплик 2.749 и 2.751 eV, которое составляет $\sim 1:10$. Наблюдающееся различие может быть объяснено более сильным влиянием эффектов перепоглощения люминесценции из объема кристалла для разрешенных переходов экситона I_1^{deep} .

Таким образом, нами получены детальные спектры стоксовой и антистоксовой фотолюминесценции монокристаллов ZnSe без специально вводимых примесей при возбуждении гелий-неоновым и аргоновым лазерами, линии генерации которых находятся в области прозрачности селенида цинка, при температуре 4.2 К. Наблюдаемая из объема образца антистоксова фотолюминесценция обусловлена двухступенчатыми процессами возбуждения носителей в объеме полупроводника с участием промежуточных уровней. Эти уровни могут быть связаны с остаточными примесями или дефектами в объеме полупроводника. Разработанная методика регистрации спектров объемного вторичного излучения при возбуждении излучением в области прозрачности образца при низких температурах может быть использована в дальнейшем для проведения качественного и количественного анализа примесей и дефектов, присутствующих внутри объема полупроводника и совершенствования технологии получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

Двухступенчатый механизм фотовозбуждения носителей открывает возможности для создания неравновесной концентрации носителей в объеме полупроводника и соответствующего увеличения проводимости полупроводникового образца.

4. Методика исследования объемного вторичного излучения в углеводородах и нефти при непрерывном и импульсно-периодическом лазерном возбуждения.

Наряду с непрерывным возбуждением объемного вторичного излучения в диэлектриках может быть использована методика возбуждения такого рода излучения, основанная на применении импульсно-периодического лазера. Для решения такой задачи нами был использован разработанный в последние годы лазер на парах меди, характеризующийся сравнительно высоким коэффициентом полезного действия [28-30]. Общий вид установки для исследования объемного вторичного излучения в конденсированных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении показан на рис.11. Рис. 12 иллюстрирует вид регистрирующей части установки. Спектральный блок и его элементы показаны на рис. 13 и 14. Рис. 15(a,b) иллюстрирует лазер с осветительным блоком. На рис. 16(a,b) показана кюветная часть установки. Подробнее световодные кюветы показаны на рис. 17.



Рис. 11. Общий вид установки для исследования объемного вторичного излучения в конденсированных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении.



Рис. 12. Спектральный блок с компьютером.



Рис. 13. Внешний вид спектрального блока .

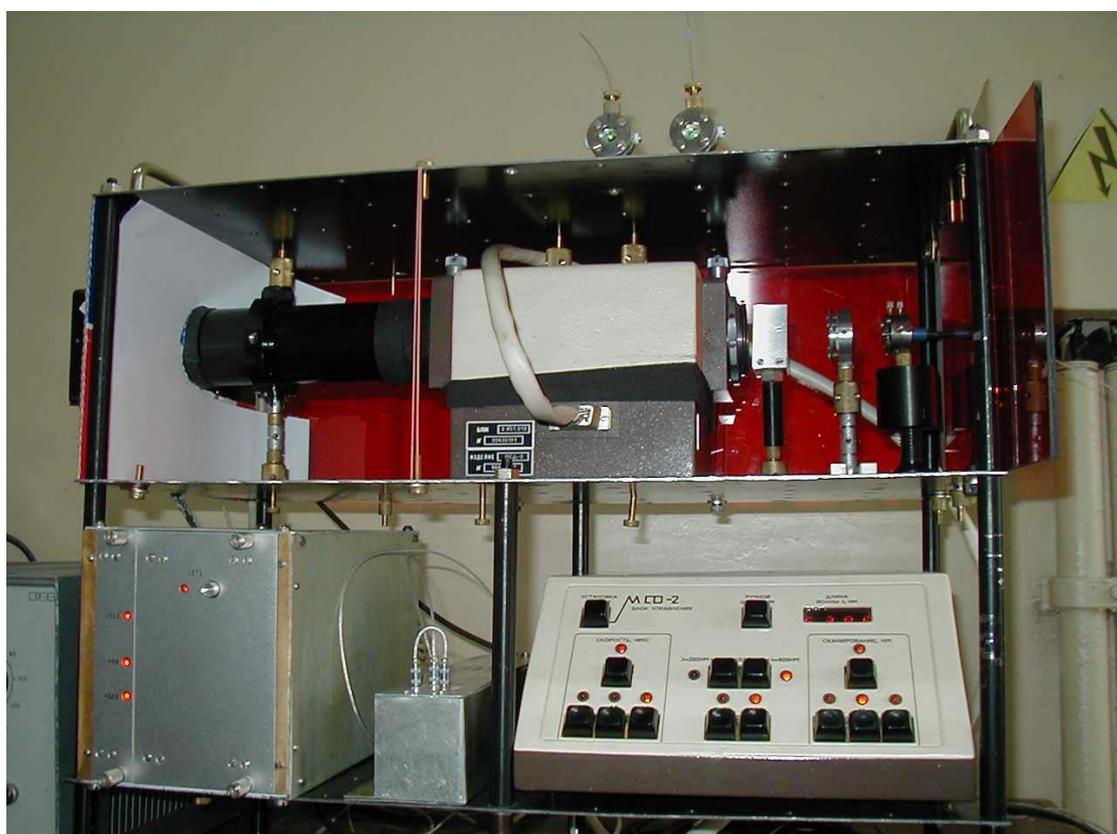


Рис. 14. Элементы спектрального блока.

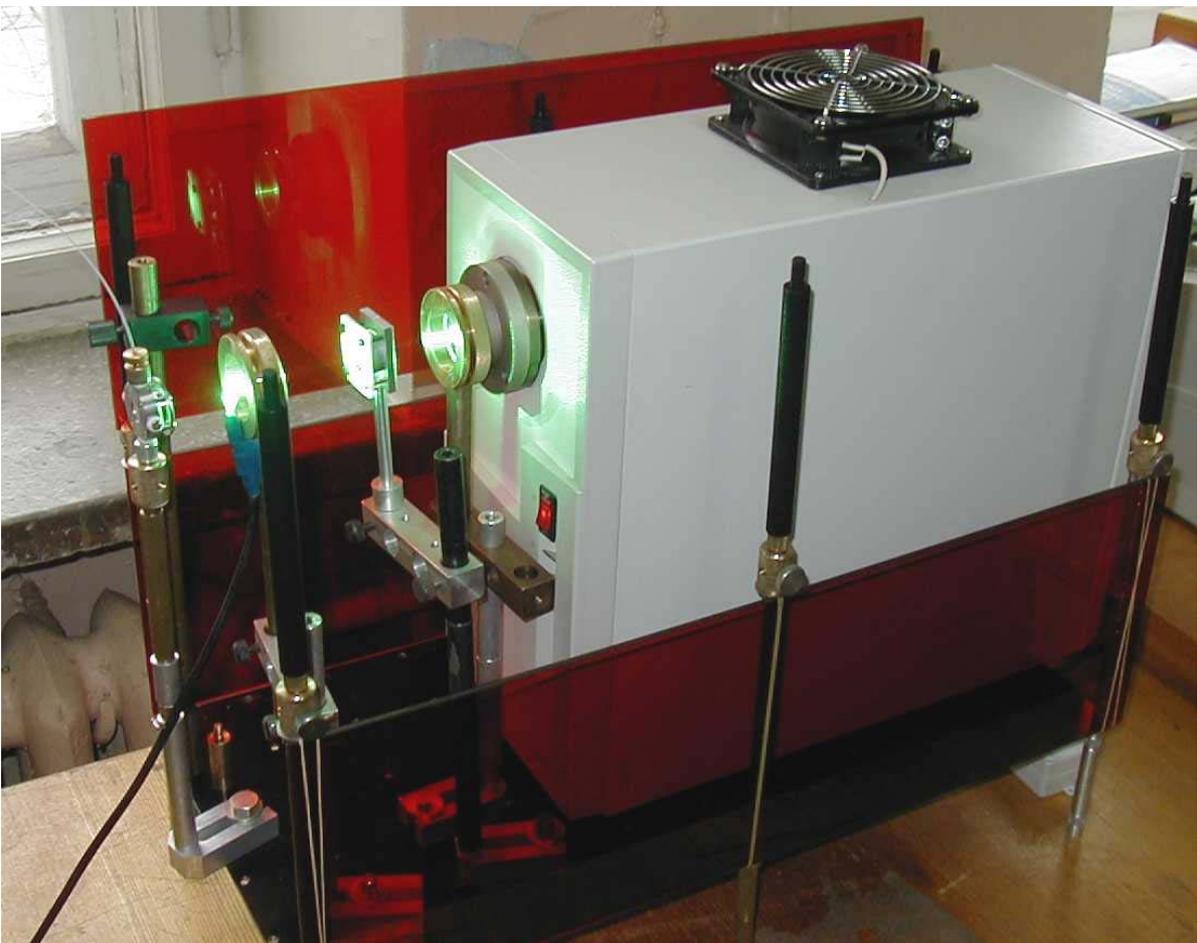


Рис. 15(а,б). Лазер с осветительным блоком.

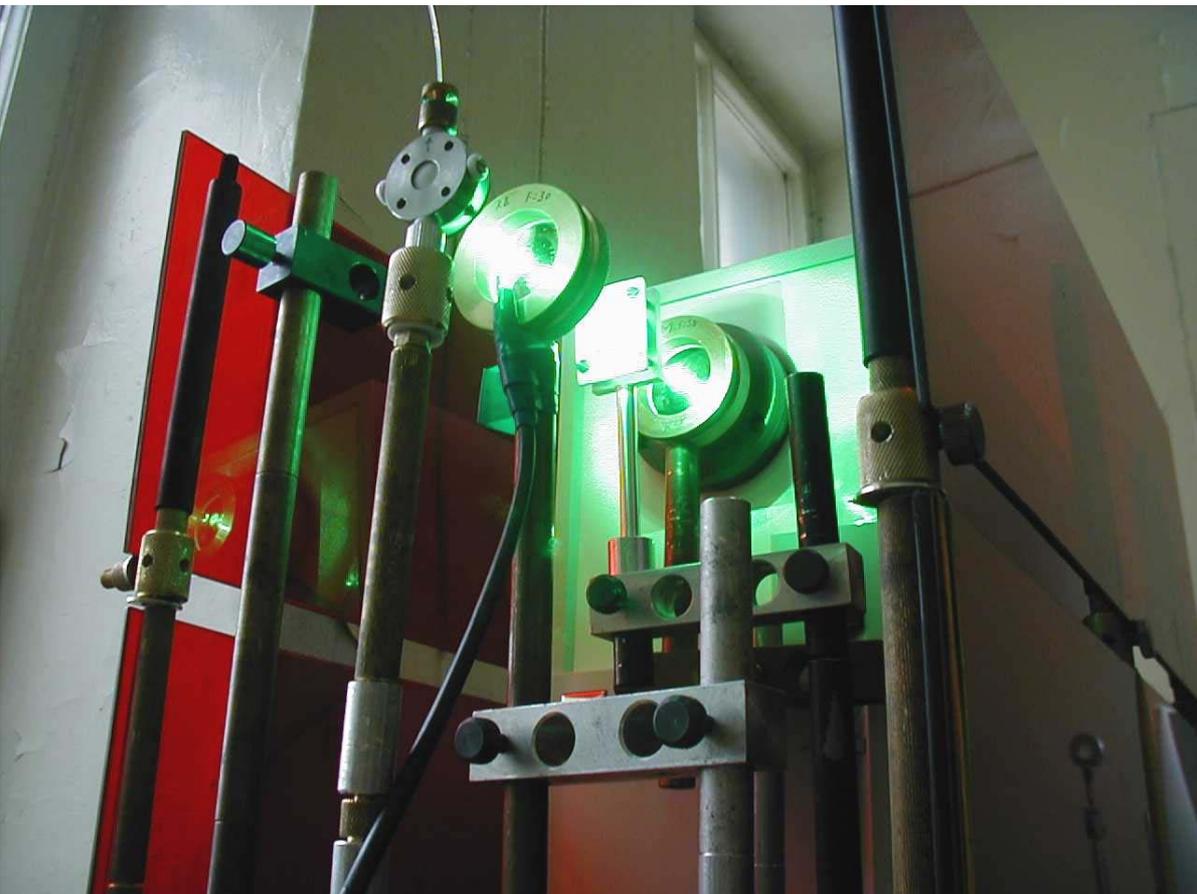
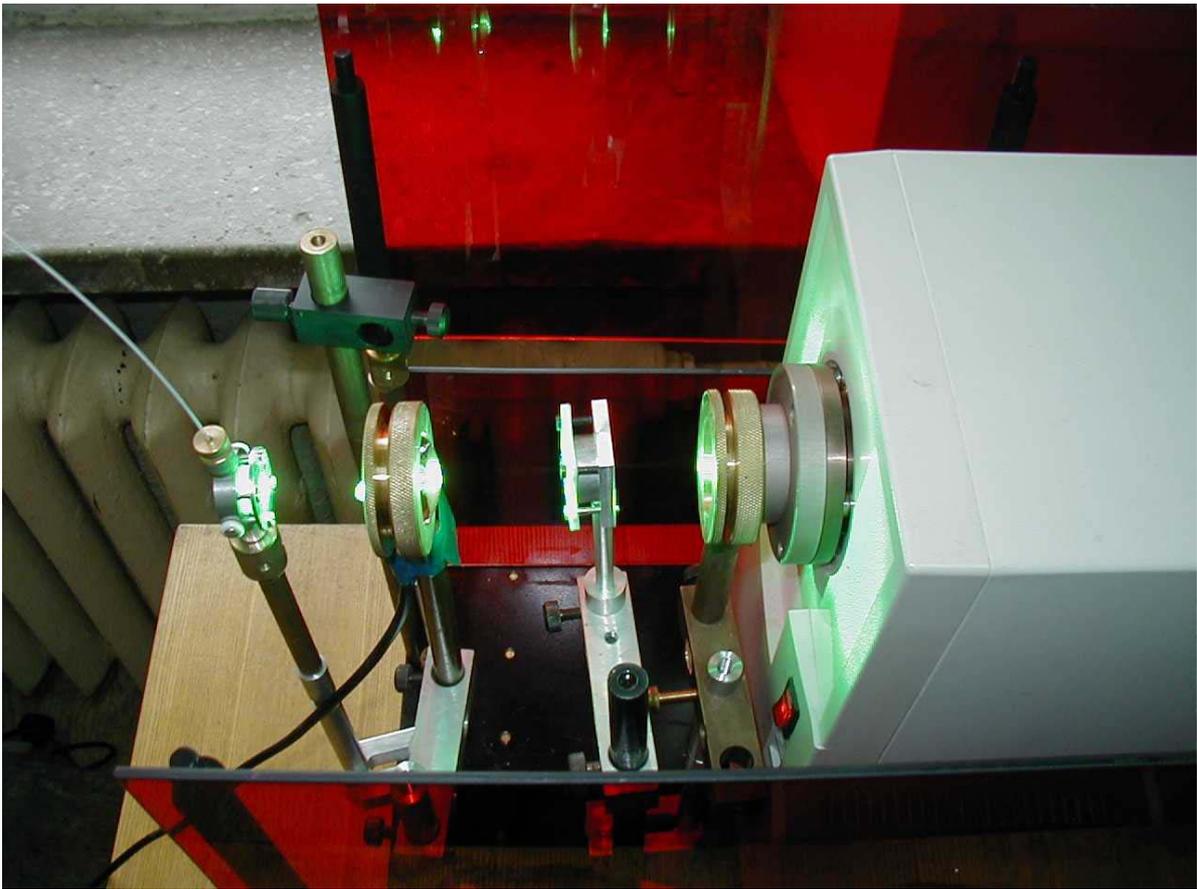


Рис. 16(а,б). Кюветная часть лазерного блока.



Рис. 17. Световодные кюветы.

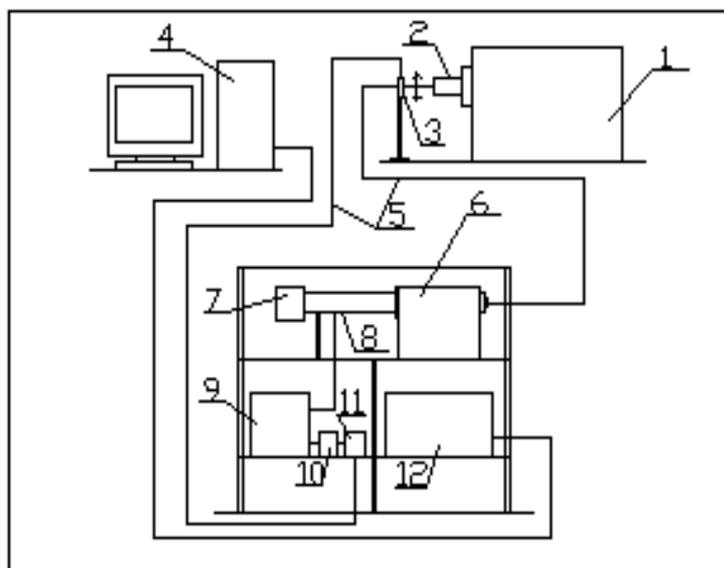


Рис. 18. Блок-схема установки для исследования объемного вторичного излучения в конденсированных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении: 1 – лазер, 2 – осветитель, 3 – кювета с анализируемым образцом, 4 – компьютер, 5 – световоды, 6 – монохроматор, 7 – блок питания ФЭУ, 8 – ФЭУ, 9 – усилитель, 10 – линия задержки, 11 – строб-формирователь, 12 – блок управления монохроматором.

Принципиальная схема эксперимента приводится на рис. 18. Лазер на парах меди генерирует излучение в видимой области спектра с длинами волн $\lambda = 510.6$ и 578.2 nm. Лазерная генерация осуществляется в виде коротких импульсов (20 нс), следующих с частотой повторения 16 kHz. Средняя мощность генерации составляет 1 W в обеих линиях (в соотношении, близком к 1:1). Исследуемое вещество в количестве около 1 cm^3 помещается в световодную кювету, имеющую входное окно из кварцевого стекла КУ. Вторичное излучение, возникающее в кювете, представляет собой флуоресценцию ароматических и других хромофоров, а также КР, возникающее за счет неупругих процессов. С помощью световодов (5) вторичное излучение из кюветы (3) и опорный сигнал от возбуждающего излучения поступают в спектральный блок. При этом вторичное излучение из кюветы подается на входную щель монохроматора (6) МСД-2. После выходной щели монохроматора устанавливается фотоумножитель ФЭУ-106 (8). Блок питания фотоумножителя (7) обеспечивает стабилизированное напряжение $U=2 \text{ kV}$, необходимое для усиления электрических импульсов, возникающих в фотоумножителе в результате попадания на фотокатод световых квантов, обусловленных комбинационным рассеянием и флуоресценцией в исследуемом образце. После фотоумножителя электронный сигнал усиливается с помощью усилителя (9). Для управления усилителем используется система стробирования, состоящая из строб-формирователя (11) и линии задержки (10). Опорный импульс светового излучения с помощью оптического волокна подводится к строб-формирователю (11), в котором формируется калибровочный импульс длительностью 20 ns. Линия задержки (10) позволяет подавать строб-импульс для “открывания” усилителя в диапазоне 0-100 ns по отношению к импульсу исходного лазерного излучения. Блок управления (12) осуществляет дискретное сканирование по спектру с заданным шагом сканирования и временем накопления в каждой точке. Компьютер (4) накапливает цифровую информацию о спектре вторичного излучения и управляет шаговым двигателем прибора МСД-2, осуществляющим дискретный поворот дифракционной решетки этого прибора.

Разработанная система регистрации со стробированием позволяет с высокой чувствительностью (до 10^{-15} W) регистрировать сигналы вторичного излучения; при этом использование линии задержки дает возможность разделить и проанализировать “быстрые” и “медленные” процессы, обусловленные комбинационным рассеянием света и флуоресценцией в среде.

Результат применения методики стробирования иллюстрируется на рис. 19. На рис. 19(а) приведены спектры вторичного излучения в стилибене при возбуждении медным лазером ($\lambda=510.6 \text{ nm}$), зарегистрированные без стробирования (кривая 1) и со стробированием при нулевой задержке (кривая 2). Из сравнения этих кривых видно, что применение стробирования практически полностью подавляет паразитные линии разряда (отмечены звездочками) и позволяет отчетливо выявлять линии КР в спектре вторичного

излучения стильбена. Это обусловлено тем, что при стробировании выделяется узкий временной интервал (около 30 ns), и паразитные линии разряда в лазерном излучении с большими временами свечения в значительной степени подавляются. В то же время интенсивность линий КР, происходящего без заметной задержки, практически не уменьшается при переходе от кривой 1 к кривой 2. Подробнее спектр КР виден на рис. 19(b).

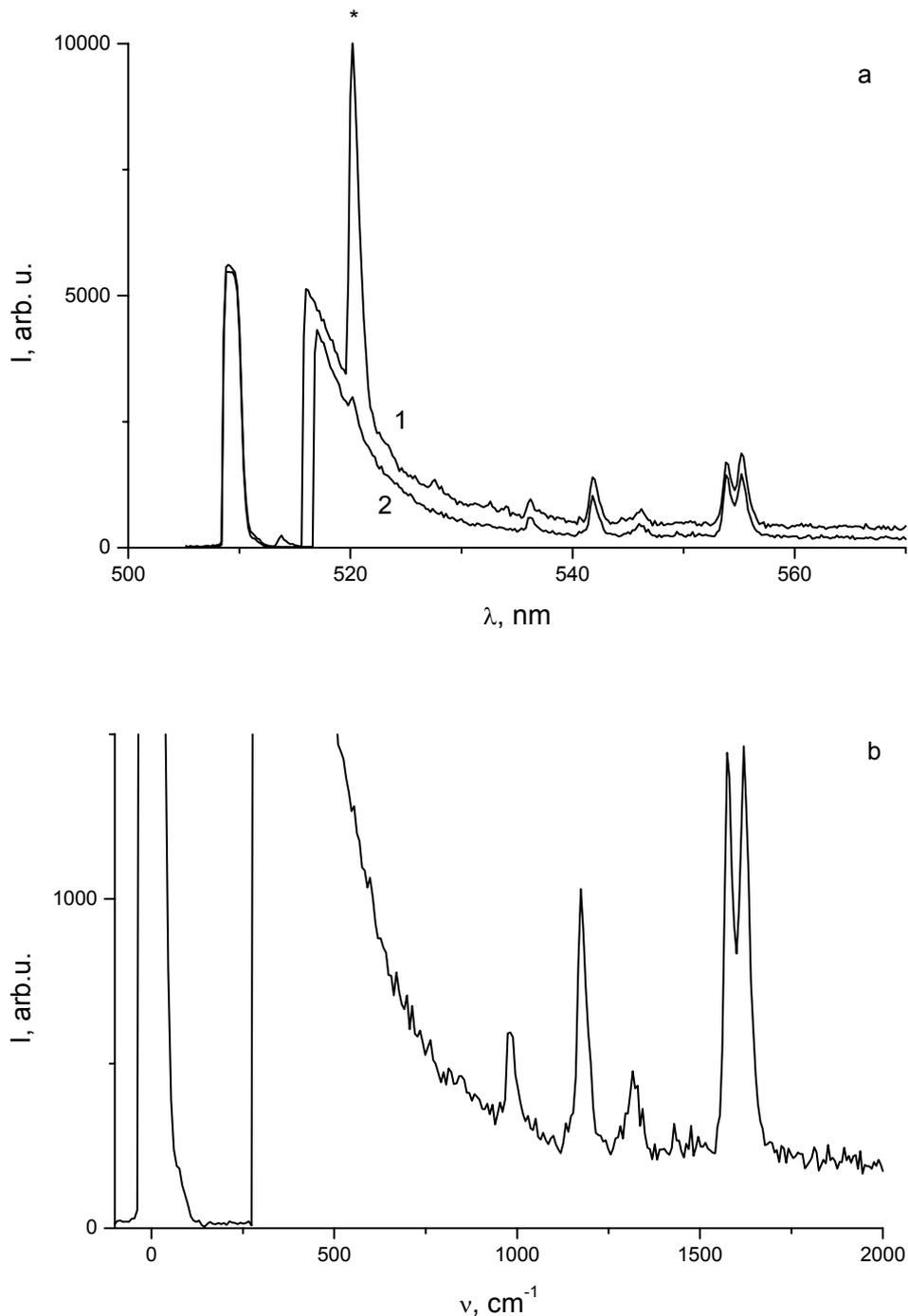


Рис. 19. Спектры вторичного излучения в стильбене ($T=300$ K) при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm): а) 1 – регистрация без стробирования, 2 – со стробированием, время задержки равно нулю. б) спектр КР в диапазоне 0-2000 cm^{-1} .

На рис. 20 приводится спектр КР поликристаллического стибьбена, полученный в кювете с диэлектрическими зеркалами, обеспечивающими многократное отражение от торцевых стенок кюветы возбуждающего и рассеянного излучения. При этом использовалось стробирование, синхронное с импульсом возбуждающего излучения, т.е. задержка в системе регистрации равнялась нулю. Как видно из сравнения рис. 19 и 20, переход к зеркальной кювете улучшил соотношение полезного сигнала к шуму.

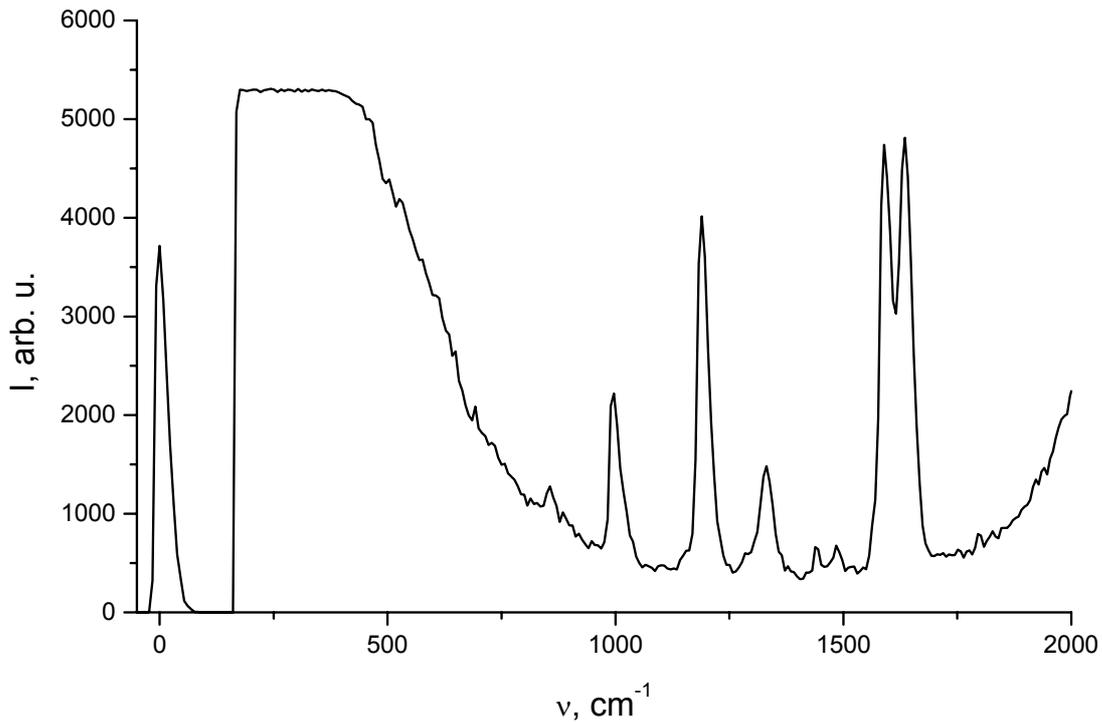


Рис. 20. Спектр КР стибьбена в зеркальной кювете, возбуждаемый линией 510.6 nm лазера на парах меди; снят со стробированием, задержка 0 ns, напряжение на ФЭУ 1600 V.

При использовании стробирования с задержкой 50 нс (см. рис. 21) интенсивность линии возбуждающего излучения в спектре (резкий максимум в левой части рис. 20-21) существенно падает; соответственно уменьшается интенсивность «крыла» возбуждающей линии и уменьшается непрерывный фон флуоресценции. Важно отметить, что, как видно из рис. 21, спектр КР отчетливо регистрируется даже при наличии задержки в системе регистрации. При этом обнаруживается изменение относительных интенсивностей линий КР в области 1000-1600 cm^{-1} . В частности, дублет в области 1600 cm^{-1} оказывается существенно более интенсивным, чем линия в области 1300 cm^{-1} .

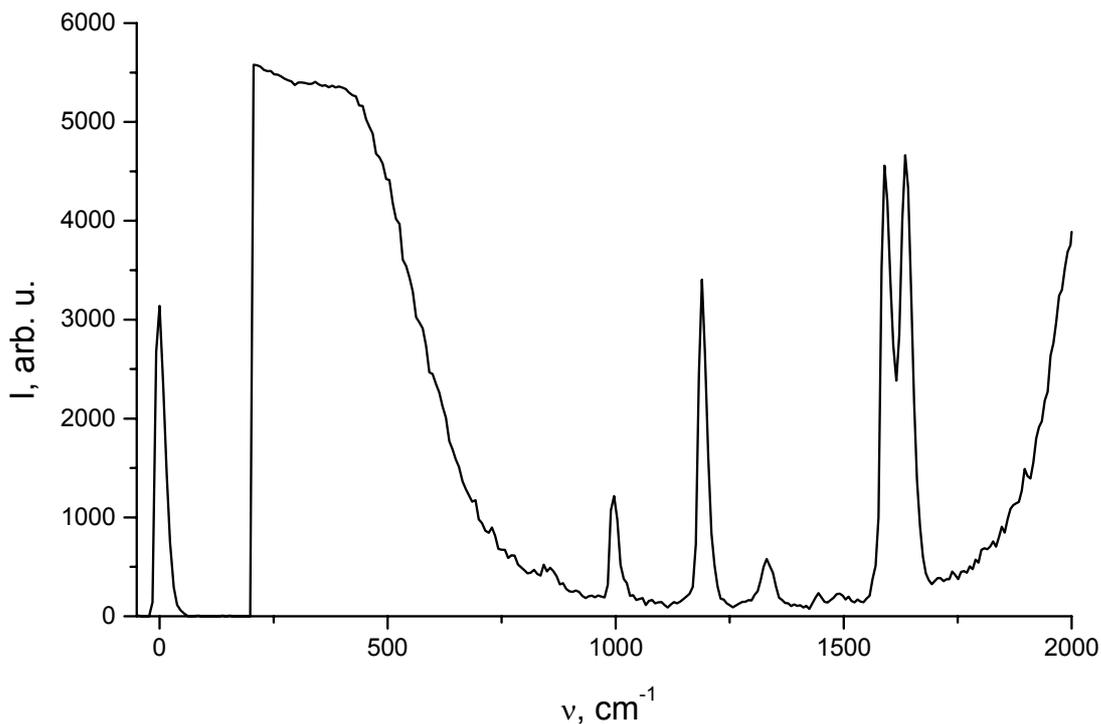


Рис. 21. Спектр КР стильбена в зеркальной кювете, возбуждаемый линией 510.6 nm лазера на парах меди; снят со стробированием, задержка 50 ns, напряжение на ФЭУ 1800 V.

Присутствие спектра КР стильбена даже при задержке 50 нс (рис. 21) можно объяснить как следствие резонансного эффекта, приводящего к увеличению оптического пути возбуждающего и рассеянного излучения внутри кюветы. Наблюдаемое при этом изменение относительных интенсивностей линий КР в спектре можно объяснить различными значениями добротности колебательных мод: в случае полносимметричных колебаний время жизни возбужденного колебательного состояния может быть очень велико (более 1 мкс), в то время как неполносимметричные моды затухают быстрее и, соответственно, их относительная интенсивность в спектре КР со временем падает.

Рис. 22 и 23 иллюстрируют аналогичные спектры КР для другого ароматического соединения – РОРОР. Применение стробирования с нулевой задержкой понижает непрерывный фон в наблюдаемом спектре и уменьшает интенсивность «паразитных» линий разряда. Введение временной задержки 25 нс приводит к дальнейшему понижению паразитного фона. Как выяснилось, при дальнейшем увеличении задержки (до 50 нс) спектр КР РОРОР практически не проявляется, что свидетельствует об уменьшении времени послесвечения в этом случае.

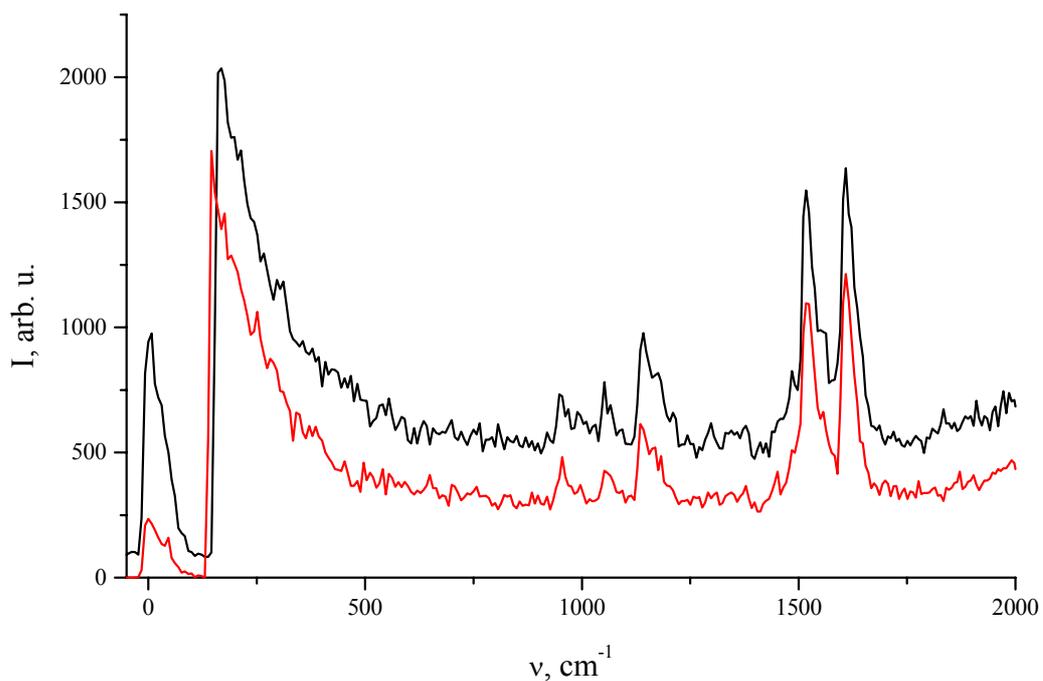


Рис. 22. Спектр КР ароматического соединения РОРОР в зеркальной кювете, возбуждаемый линией 510.6 нм лазера на парах меди. Верхняя кривая получена без стробирования (напряжение на ФЭУ 1900 В); нижняя кривая получена со стробированием при задержке 0 нс (напряжение на ФЭУ 2000 В).

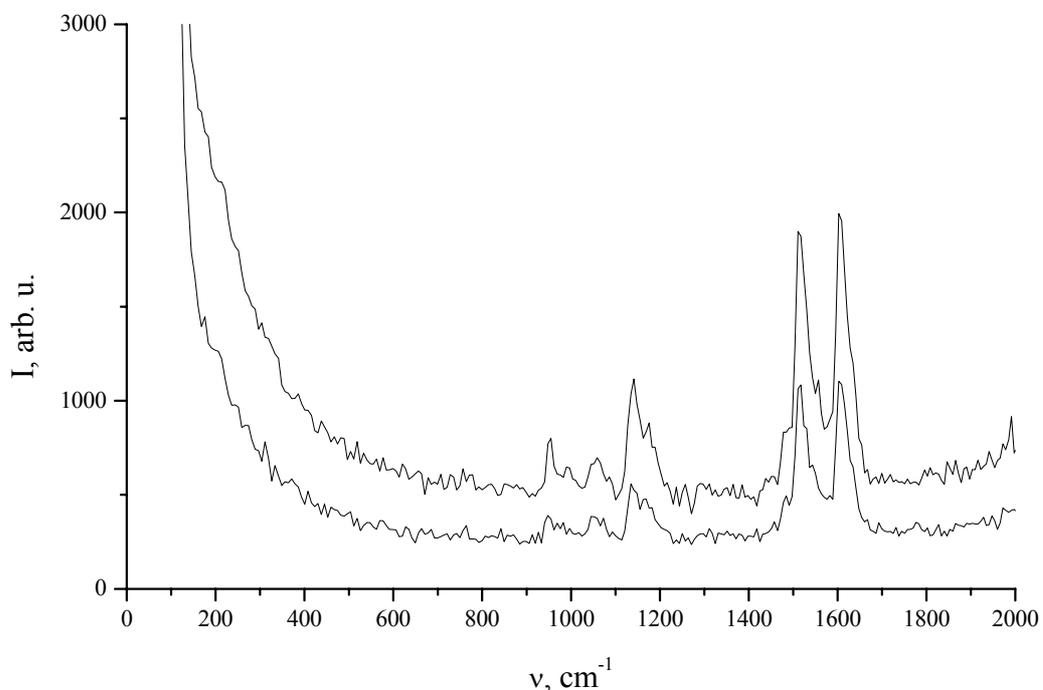


Рис. 23. Спектр КР ароматического соединения РОРОР в зеркальной кювете, возбуждаемый линией 510.6 нм лазера на парах меди, снят со стробированием, напряжение на ФЭУ 2000 В. Верхняя кривая получена при задержке 0 нс; нижняя кривая – при задержке 25 нс.

На рис. 24 приведены спектры вторичного излучения в сере при возбуждении медным лазером ($\lambda=510.6$ nm), зарегистрированные без стробирования (кривая 1) и со стробированием при нулевой задержке (кривая 2). Из сравнения этих кривых видно, что применение стробирования практически полностью подавляет паразитные линии разряда (отмечены звездочками) и позволяет отчетливо выявлять максимумы интенсивности КР в спектре вторичного излучения сере.

На рис. 25 показан полный спектр КР в сере при комнатной температуре (включая стоксовы и антистоксовы компоненты), снятый со стробированием при нулевой задержке.

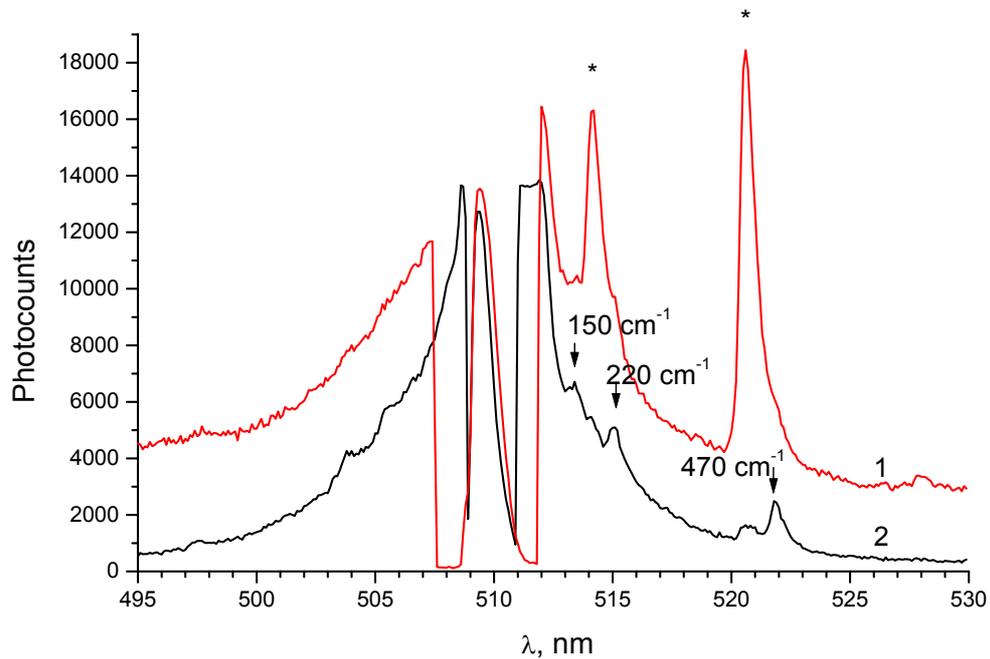


Рис. 24. Спектры вторичного излучения в сере ($T=300$ K) при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm): 1 – регистрация без стробирования, 2 – со стробированием, время задержки равно нулю. Стрелками отмечены основные линии комбинационного рассеяния в сере.

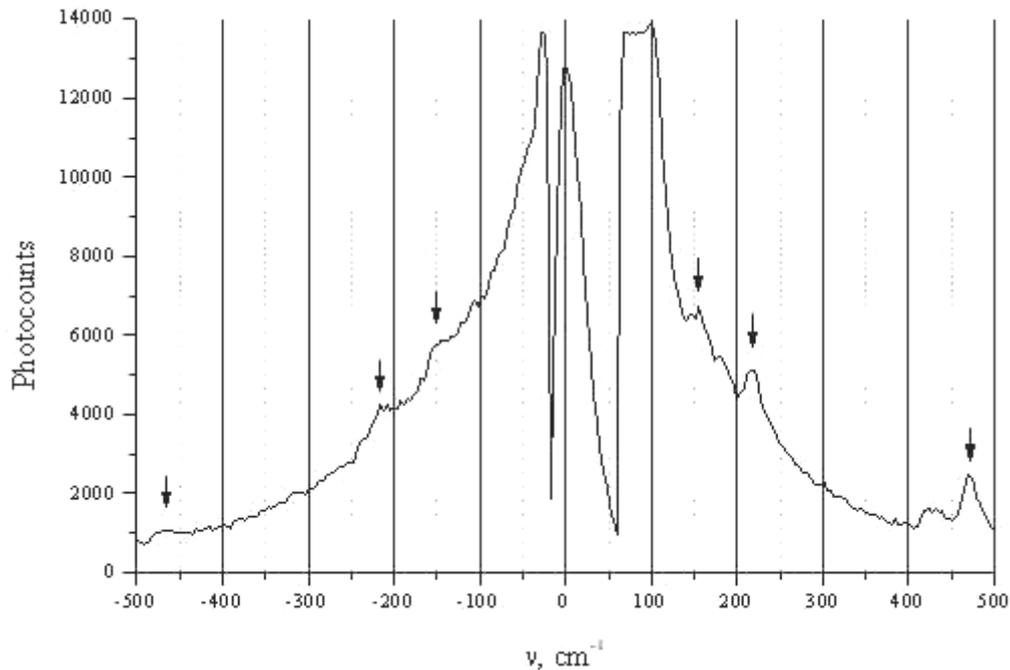


Рис. 25. Спектр вторичного излучения в сере ($T=300$ K) при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm), зарегистрированный со стробированием (время задержки равно нулю), при комнатной температуре. Стрелками отмечены основные стоксовы и антистоксовы компоненты линий комбинационного рассеяния в сере.

5. Результаты исследований спектров объемного вторичного излучения в углеводородах и нефти.

На рис. 26,27 приведены сравнительные спектры КР в различных бензинах при возбуждении линией 514.5 nm непрерывного аргонового лазера при комнатной температуре. Как видно из рис.26, спектры КР бензинов содержат ряд линий КР, характерных для предельных углеводородов. Наряду с этими резкими линиями, наблюдаются полосы люминесценции, характерные для каждого типа бензина. Эти полосы могут быть обусловлены наличием неорганических примесей. На рис. 27 приводятся спектры КР некоторых бензинов в сравнении со спектром изооктана (кривая 1). Хорошо заметна линия 730 cm^{-1} изооктана, а также ряд характерных линий КР в области $0\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, а также в области $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$.

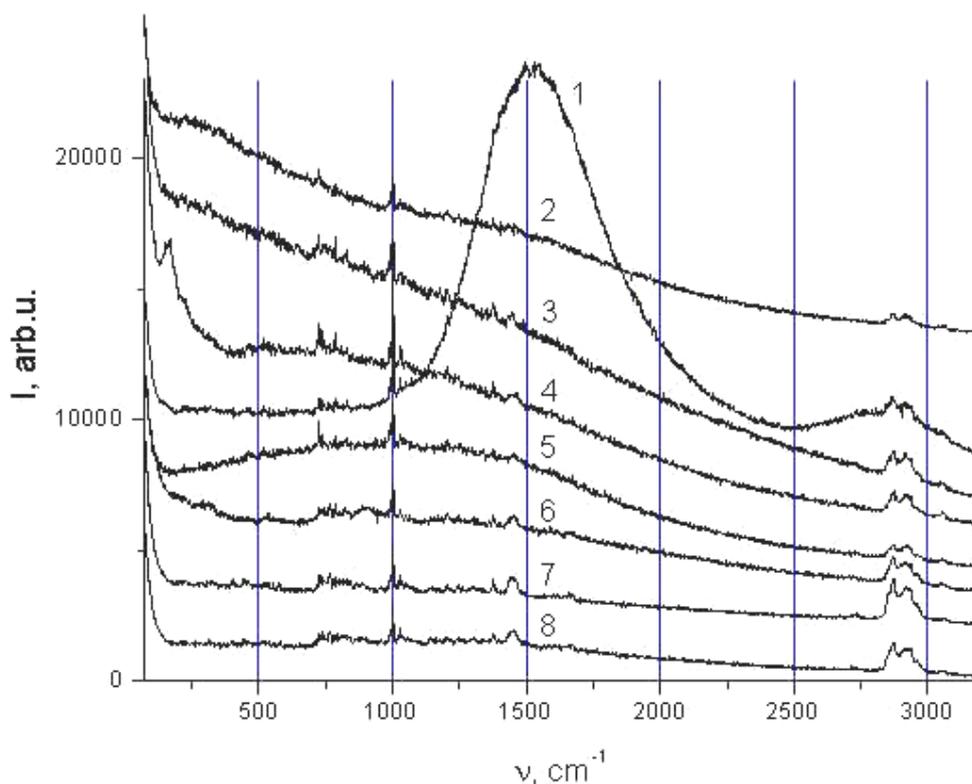


Рис. 26. Спектры вторичного излучения в бензинах ($T=300$ К) при возбуждении линией 514.5 nm аргонового лазера. Резкие линии в спектрах соответствуют комбинационному рассеянию, обусловленному ароматическими соединениями и углеводородами, присутствующими в бензинах; полосы относятся к флуоресценции хромофорных групп, присутствующих в бензинах. 1- АИ-92ЭЖ, 2- АИ-95, 3- АИ-92, 4- АИ-95, 5- АИ-98, 6- АИ92, 7- АИ-80, 8- А-76.

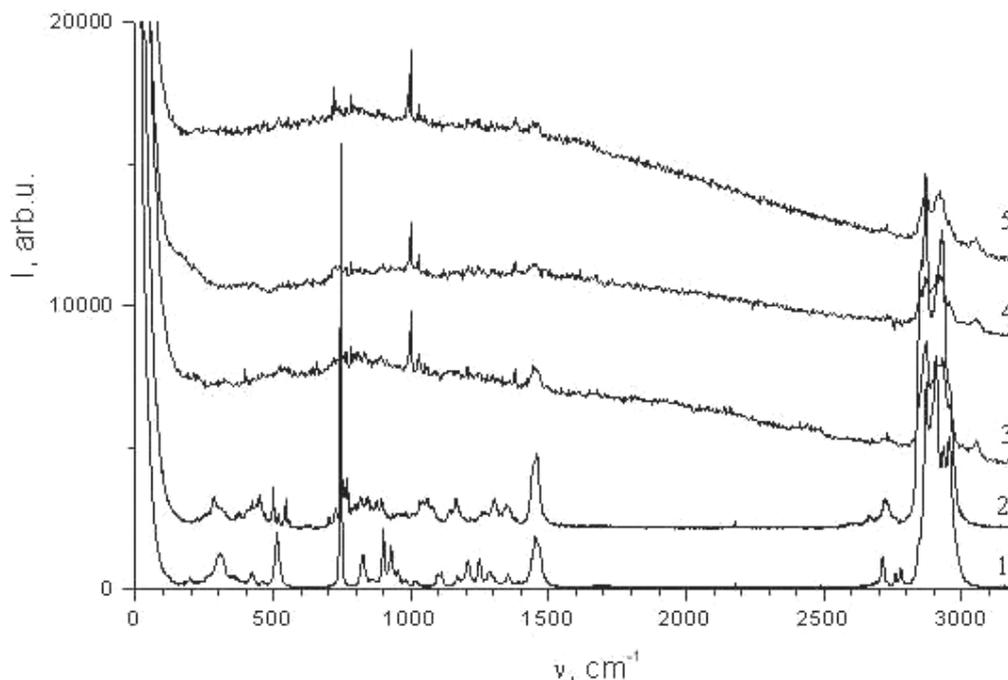


Рис. 27. Спектры вторичного излучения в бензинах и изооктане ($T=300$ К) при возбуждении линией 514.5 nm аргонового лазера: 1- изооктан, 2- "ZIP", 3- А-80, 4- АИ-92, 5- АИ-95.

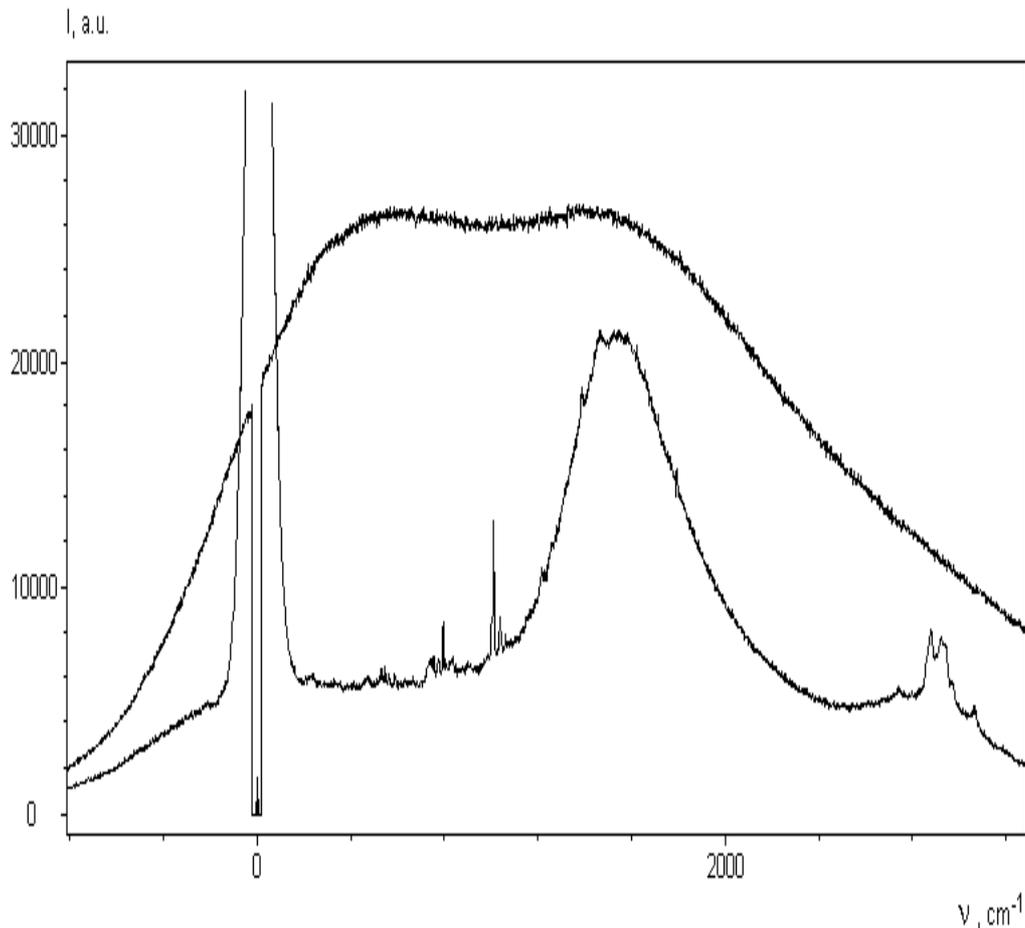


Рис. 28. Спектры вторичного излучения нефти (верхняя кривая) и бензина АИ-92ЭЖ (нижняя кривая) при возбуждении линией 514.5 nm аргонового лазера ($T=300$ К). Ноль на оси абсцисс соответствует положению возбуждающей линии. Резкие линии в спектре соответствуют комбинационному рассеянию, обусловленному ароматическими соединениями и углеводородами, присутствующими в бензине; полосы относятся к флуоресценции хромофорных групп, присутствующих в бензине и нефти.

На рис. 28 показан характерный спектр образца нефти в сравнении с бензином АИ-92ЭЖ. Как видно из приведенных рисунка, в спектре бензина и нефти проявляется вторичное излучение в различных областях спектра, что связано с присутствием в них различных молекулярных групп и хромофорных компонентов.

На рис. 29 и 30 приведены спектры вторичного излучения в бензине АИ-92 и в модифицированном бензине той же марки при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm) с различными временами задержки (звездочкой отмечена линия генерации 578.2 nm, ослабленная фильтром). Из рис. 29 видно, что в модифицированном бензине АИ-92 имеется хорошо выраженная полоса люминесценции с максимумом при 550 nm; затухание люминесценции происходит очень быстро: за 25 ns интенсивность люминесценции спадает приблизительно в 60 раз. В то же время из рис. 30 видно, что в бензине АИ-92 без добавок полоса 550 nm практически

отсутствует, а затухание люминесценции происходит значительно медленнее: за 25 ns интенсивность люминесценции спадает приблизительно в 3 раза.

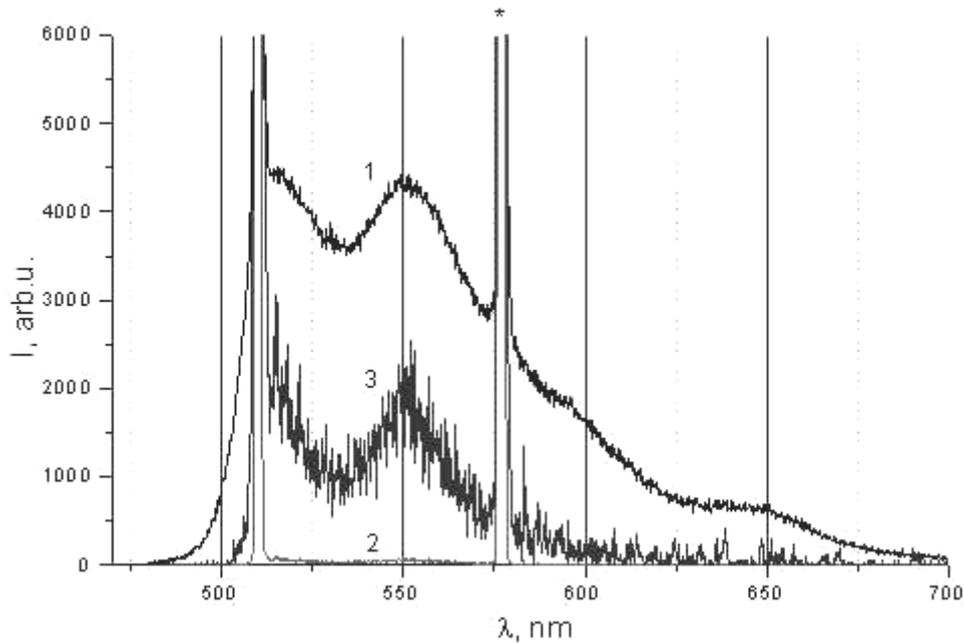


Рис. 29. Спектры вторичного излучения в в модифицированном бензине АИ-92 ($T=300$ К) при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm): 1 – время задержки равно нулю, 2 – время задержки равно 25 ns, 3 – кривая 2 с увеличением в 30 раз.

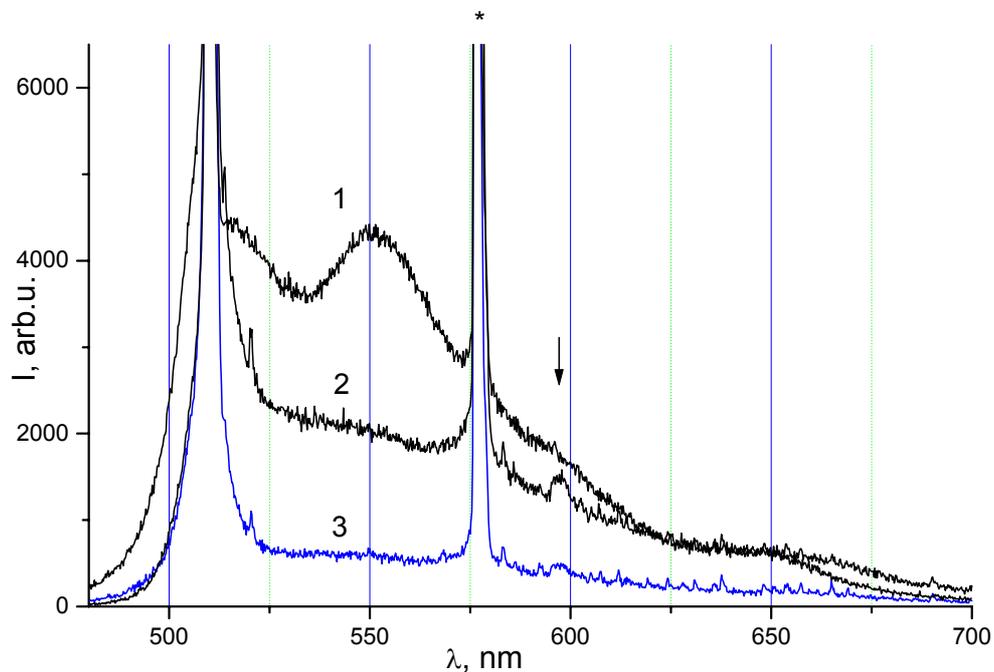


Рис. 30. Спектры вторичного излучения в бензинах ($T=300$ К) при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm): 1 – в модифицированном бензине АИ-92, время задержки равно нулю, 2 – АИ-92, время задержки равно нулю, 3 – АИ-92, время задержки равно 25 ns.

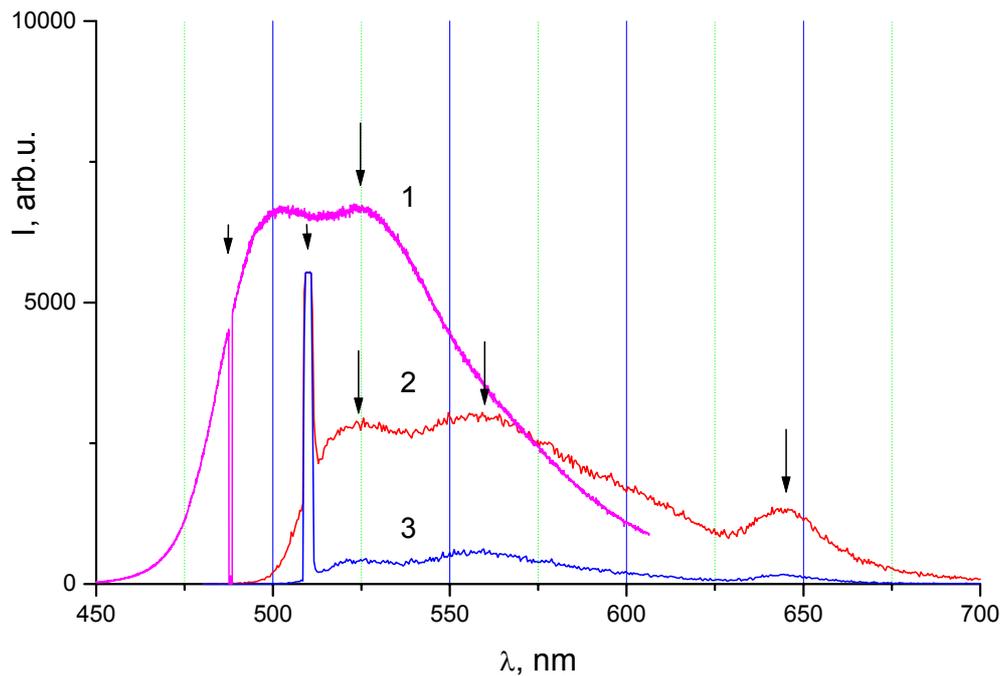


Рис. 31. Спектры вторичного излучения в нефти ($T=300\text{ K}$) при возбуждении различными лазерными источниками: 1 – непрерывным аргоновым лазером (возбуждающая линия 488.0 nm), 2 – импульсно-периодическим медным лазером (возбуждающая линия 510.6 nm , время задержки равно нулю), 3 – импульсно-периодическим медным лазером (возбуждающая линия 510.6 nm , время задержки равно 25 ns).

На рис. 31 приведены спектры вторичного излучения в одном из сортов нефти при возбуждении различными лазерными источниками (положения возбуждающих линий отмечены короткими стрелками): 1 – при возбуждении непрерывным аргоновым лазером (линия 488.0 nm), 2 – при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm , время задержки равно нулю), 3 – при возбуждении импульсно-периодическим медным лазером (линия 510.6 nm , время задержки равно 25 ns). Как видно из этого рисунка, на кривых 2,3 (при возбуждении медным лазером) выявляются полосы люминесценции (отмечены длинными стрелками) с максимумами при 525 , 560 и 645 nm . Из сравнения кривых 2 и 3 можно оценить время спада люминесценции: около 10 ns . При изменении условий возбуждения (аргоновый лазер, 488 nm) вид спектра люминесценции радикально изменяется: видны 2 перекрывающиеся полосы с максимумами при 525 и 500 nm примерно равной интенсивности.

На рис. 28-31 кроме стоксова крыла люминесценции обнаруживаются также антистоксовы составляющие.

Заключение

Таким образом, в данной работе выполнены исследования объемного вторичного излучения (фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света) в широкозонных полупроводниках (GaP, ZnSe) и конденсированных диэлектриках при различных температурах. Проведены оценки низкотемпературных изменений диэлектрических констант. Впервые установлено, что при возбуждении спектров вторичного излучения непрерывным маломощным гелий-неоновым лазером, линия генерации которого находится в области прозрачности фосфида галлия, наблюдается антистоксова фотолюминесценция из объема образца, обусловленная межзонной, а также примесной рекомбинацией. Аналогичный эффект при низких температурах наблюдается в селениде цинка при возбуждении спектров вторичного излучения аргоновым лазером. Установлено, что фотолюминесценция из объема образца обнаруживается также в ряде конденсированных диэлектриков (углеводороды и нефть) при комнатной температуре.

Разработанная система регистрации со стробированием позволяет с высокой чувствительностью (до 10^{-15} W) регистрировать сигналы объемного вторичного излучения при импульсно-периодическом лазерном возбуждении. При этом использование линии задержки дает возможность разделить и проанализировать “быстрые” и “медленные” процессы, обусловленные комбинационным рассеянием света и флуоресценцией в среде.

Разработанная методика регистрации спектров объемного вторичного излучения при возбуждении излучением в области прозрачности образца при низких температурах может быть использована в дальнейшем для проведения качественного и количественного анализа примесей и дефектов, присутствующих внутри объема полупроводника и совершенствования технологии получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

Список литературы

- [1] М.Д. Галанин. «Люминесценция молекул и кристаллов». М., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (1999) С. 140.
- [2] А.Л. Карузский, А.В. Квит, В.Н. Мурзин, Ю.А. Митягин, А.В. Пересторонин, Ю.А. Алещенко, Н.Н. Мельник. Микроэлектроника, **25**, 1, 13 (1996).
- [3] В.С. Горелик. Исследование связанных и континуальных колебательных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света. В сборнике «Комбинационное рассеяние света и динамика кристаллической решетки», гл. ред. Н.Г. Басов, Труды Физического института им. П.Н. Лебедева АН СССР, Изд. «Наука», Москва (1982) т.132, С. 46.
- [4] A.S. Barker, Jr. Phys. Rev. **165**, 3, 917 (1968).
- [5] Юнович А.Э. Излучательная рекомбинация и оптические свойства фосфида галлия. В сборнике «Излучательная рекомбинация в полупроводниках», ред. Покровский Я.Е., М., «Наука» (1972) С. 273.
- [6] D.C. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. Phys. Rev. **140**, 1A, A202, (1965).
- [7] Б.М. Ашкинадзе, И. П. Крецу, С.Л. Пышкин, С.М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий. ФТТ **10**, 12, 3681 (1968).
- [8] Б.М. Ашкинадзе, И. П. Крецу, С.Л. Пышкин, И. Д. Ярошецкий. ФТП **2**, 10, 1511 (1968).
- [9] Б.М. Ашкинадзе, А.И. Бобрышева, Е.В. Витиу, В.А. Коварский, А.В. Леяков, С.А. Москаленко, С.Л. Пышкин, С.И. Радауцан. Некоторые нелинейные оптические эффекты в фосфиде галлия. Труды IX Межд. Конф. по физ. полупр., Москва (1968) т.1, С. 200.
- [10] Б.М. Ашкинадзе, С.М. Рывкин, И.Д. Ярошецкий. ФТП **3**, 4, 535 (1969).
- [11] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. Изд-во иностр. лит., М. (1958) 488 с.
- [12] L. Patrick, P.J. Dean. Phys. Rev. **188**, 3, 1254 (1969).
- [13] M.E. Straumanis, J.-P. Krumme, M. Rubenstein. J. Electrochem. Soc. **114**, 640 (1967).
- [14] G. Geisecke, H. Pfister. Acta. Cryst. **11**, 369 (1958).
- [15] R.H. Lyddane., R.G. Sachs, E. Teller. Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
- [16] V. Szigeti. Trans. Faraday Soc. **45**, 155 (1949).
- [17] D.A. Kleinman, W.G. Spitzer. Phys. Rev. **118**, 1, 110 (1960).
- [18] Б.Г. Журкин, А.Л. Карузский, В.А. Фрадков. Электронно-дырочные капли, связанные экситоны и D⁺h-плазма в умереннолегированном Ge:Sb при температурах 0,5 – 4,2 К. В сборнике «Оптически возбуждённые полупроводники при низких и сверхнизких температурах», гл. ред. Н.Г. Басов, Труды Физического института им. П.Н. Лебедева АН СССР, Изд. «Наука», Москва (1988) т.188, С. 178.

- [19] M. Chiba, V.A. Fradkov, A.L. Karuzskii, A.V. Perestoronin, B.G. Zhurkin. *Physica B: Condensed Matter* **302-303**, 408 (2001).
- [20] Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. Георгобиани А.Н. и Шейнкмана М.К. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [21] *Broser I., Broser-Warminsky R.* Anti-Stokes luminescence of zinc sulfide type phosphorus. In "Luminescence of organic and inorganic materials" / Ed. by Kallmann H.P. and Spruch G.M. N.Y.: John Wiley & Sons, 1962. P. 402-417.
- [22] *Ivanov V.Yu., Semenov Yu.G., Surma M., Godlewski M.* On the nature of the anti-Stokes luminescence in chromium-doped ZnSe crystals // *J. Lumin.* 1997. V. 72-74. P. 101-102.
- [23] *Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V.* Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals // *J. Crystal Growth.* 1996. V. 161. P. 51-59.
- [24] *Горелик В.С., Карузский А.Л., Пересторонин А.В., Свербиль П.П.* Исследование спектров комбинационного рассеяния в кристаллах α -серы при гелиевых температурах // *Кр. Сообщ. по Физ. ФИАН.* 1999. №4. С. 1-10.
- [25] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. Медведева С.А. М.: Мир, 1970. 624 с. // *@Physics and Chemistry of II--VI Compounds,* @ Aven, M. and Prener, J.S., Eds., Amsterdam: North-Holland, 1967. Translated under the title *@Fizika i khimiya soedinenii AII BVI@*, Moscow: Mir, 1970.
- [26] *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников. Киев: Наукова Думка, 1987. 608 с.
- [27] *Tournié E., Morhain C., Neu G., Faurie J.-P., Triboulet R., Ndad J.O.* Photoluminescence study of ZnSe single crystals grown by solid-phase recrystallization // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 1356-1358.
- [28] Исаев А. А., Казарян М. А., Петраш Г. Г. // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. т. 16. с. 40.
- [29] А.М.Агальцов, В.С.Горелик, Н.Н.Мельник. Применение лазера на парах меди для исследования комбинационного рассеяния света. В сб. "Комбинационное рассеяние - 70 лет исследований", Москва, Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН. Редактор В.С.Горелик, сс. 440-445, 1998.
- [30] A. M. Agal'tsov, V. S. Gorelik, and R. A. Moro. Photoluminescence of Traces of Aromatic Compounds in Aqueous Solutions upon Excitation by a Repetitively Pulsed Laser. *Optics and Spectroscopy* , Vol. 88 No. 6, p. 868 (2000).