педагогічної майстерності. Вип. 24. 2019. С.85-89.
5. Сальник І.В. Синергетичний підхід до вдосконалення змісту фізичної освіти в загальноосвітній школі. *Науковий часопис Національного педагогічного університету імені М.П.Драгоманова*. Серія № 5. Педагогічні науки: реалії та перспективи. Вип. 47. К., 2014. С. 250-256.

Павлова Н.Ю.
кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
Український державний університет імені Михайла Драгоманова
Дегода В.Я.
доктор фіз.-мат. наук, професор,
Подуст Г. П.
кандидат фіз.-мат. наук, науковий співробітник
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ВПЛИВ ХАРАКТЕРУ ЗБУДЖЕННЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЕ ЗАТУХАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ ZNSE

Монокристали ZnSe з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором ~10^{10}-10^{14} Ом·см є перспективним матеріалом для напівпровідникових рентгенівських детекторів, які не потребують охолодження [1]. Кристали ZnSe є гарним модельним матеріалом для вивчення фізичних процесів кінетики люмінесценції та провідності в широкозонних напівпровідниках при збудженні УФ- та рентгенівськими квантами.

Вивчення температурних залежностей люмінесценції та часу життя в збудженому стані проводяться для багатьох матеріалів із застосуванням формули Мотта [2]. Такі температурні залежності дозволяють визначити енергію активації згасання люмінесценції, енерогію делокализації електронів із збудженого стану в іонізований [3]. Температурні залежності люмінесценції кристалів ZnSe найбільш інтенсивно досліджувались для кристалів легованих Mn [4] та кристалів легованих Fe [5].

Для з'ясування люмінесцентних характеристик високоомних монокристалів ZnSe необхідно дослідити особливості температурних залежностей люмінесценції в цих кристалах. Виявилося, що температурні залежності люмінесценції залежать від типу збудження. Метою роботи є визначення впливу типу зона-зонного збудження (УФ- і рентгенівського) на температурні залежності люмінесценції селеніду цинку. Це сприятиме встановленню природи механізмів згасання люмінесценції.

На рис. 1 наведено отримані нормовані температурні залежності інтенсивності люмінесценції для двох кристалів ZnSe при зона-зонному збудженні ($h\nu_{ex} > E_g$): рентгенівськими променями (криві 1), випромінюванням N_2-лазера ЛГИ-21 (337 нм) (криві 2) та випромінюванням 7-ми світлодіодів LED-390 (типу UF-301 з максимумом випромінювання при 390 нм.) (криві 3). Суцільними лініями зображено апроксимацію теоретичною залежністю (1).

Видно, що в обох зразках ZnSe спостерігається температурне зміщення кривих

затухання люмінесценції смуги 630 нм. Цей факт потребує пояснення. Зазначимо, що загальна інтенсивність свічення при низьких температурах відрізняється менше ніж на порядок для різних типів збудження. Також на усіх температурних кривих інтенсивності свічення в області від 85 до 240 К спостерігається зменшення інтенсивності свічення. Але його величина залежить від типу збудження.

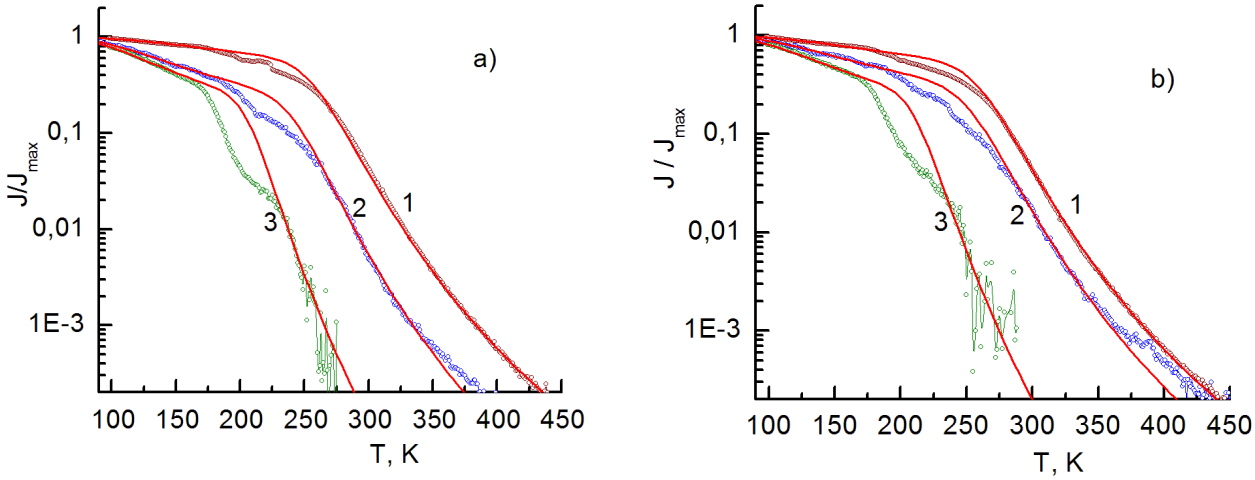


Рис.1 Нормовані температурні залежності люмінесценції при рентгенівському збудженні (1), при збудженні N_2-лазером (2) та 7×LED-390 (3) зразка 1 (a) та зразка 2 (b) ZnSe. Лінії – апроксимації формулою (1).

Це свідчить про те, що зменшення інтенсивності люмінесценції в цій температурній області обумовлено внутріцентровим процесом в комплексному центрі свічення, який обумовлює смугу 630 нм.

Загальна інтенсивність люмінесценції для трьох типів збудження зразка ZnSe може не сильно відрізнятися, але густина збуджених центрів свічення зростатиме в напрямку 7×LED-390 → N_2-лазер → рентгенівське випромінення. Напевно саме цей факт обумовлює різні температурні залежності люмінесценції при різних типах збудження (рис.1).

Для смуги свічення 630 нм в кристалах ZnSe [7] спостерігається і внутріцентрове і зовнішнє згасання люмінесценції. В цьому випадку температурна залежність інтенсивності люмінесценції буде визначатися $J_i(T) = J_{i0}\eta_{ext}\eta_{in}$. Добуток $J_{i0}\eta_{ext}$ визначає концентрацію збуджених центрів свічення, η_{in} визначає частку випромінювальних переходів. Тому, експериментальні нормовані залежності інтенсивності люмінесценції необхідно апроксимувати формулою:

$$\frac{J_i(T)}{J_{i0}} = \frac{1}{\left[1 + C_{in1}\exp\left(-\frac{3E_{T1}}{4kT}\right) + C_{in2}\exp\left(-\frac{3E_{T2}}{4kT}\right)\right] \times \left[1 + C_{ex}\exp\left(-\frac{E_{ex}}{kT}\right)\right]} \qquad (1)$$

Коефіцієнт C_{ex} залежить від відношення концентрацій глибоких пасток до концентрацій центрів свічення. Разом з тим він є пропорційним відношенню ймовірностей безвипромінювальних теплових переходів та спонтанних випромінювальних переходів $C_{ex} \sim w_{ex0} / A_r$.

Формула (1) добре апроксимує експериментальні залежності (рис.1) крім температурної області від 200 до 260 К. На температурних залежностях люмінесценції при внутріцентровому збудженні в цій температурній області теж спостерігається впадина. Очевидно, що в температурному згасанні люмінесценції присутній ще один невідомий процес. Наприклад, поглинання люмінесцентного випромінювання іншим центром. А температурна залежність поглинання обумовлена переходами з коливних рівнів цього центра.

Параметри апроксимуючих теоретичних залежностей (1) підбирали так, щоб відхилення експериментальних значень від теоретичних було мінімальним. Параметри C_{in1} і C_{ex} зростають при зменшенні локальної густини збудження, а енергії згасання E_{in1} і E_{ex} залишаються практично постійними. Це можна пояснити тільки тим, що при збільшенні густини збуджень збільшується імовірність випромінювальних переходів A_{r}. А імовірність термічних переходів, виходячи з фізики цих процесів, не може залежати від густини збудження. Це підтверджують і надлінійні люкс-люмінесцентні характеристики при зона-зонному УФ- і Х-збудженні [6] та при внутріцентровому збудженні люмінесценції [7]. Відомий тільки один процес, який збільшує імовірність випромінювальних переходів при збільшенні густини збудження – вимушене випромінювання.

Додаткові експериментальні дослідження показали, що при збільшенні енергії рентгенівських квантів, тобто при збільшенні локальної густини збуджень, відбувається температурне зміщення кривих температурного згасання люмінесценції. Це підтверджує збільшення імовірності випромінювальних переходів при збільшенні густини збудження.

Висновки

Порівняння експериментальних температурних залежностей люмінесценції в кристалах ZnSe показало, що при збільшенні густини збуджень збільшується імовірність випромінювальних переходів по відношенню до імовірності безвипромінювальних переходів для збуджених центрів свічення. Вважаємо, що збільшення імовірності випромінювальних переходів при збільшенні густини збудження обумовлено наявністю вимушеного випромінювання. Це також пояснює і надлінійні люкс-люмінесцентні характеристики рентгено- і фотолюмінесценції при різних температурах в кристалах ZnSe.

Список використаних джерел

1. Brodyn M.S., Degoda V.Ya., Kozhushko B.V., Sofiienko A.O., Vesna V.T. Monocrystalline ZnSe as an ionising radiation detector operated over a wide temperature range. *Radiation Measurements*. 2014. Vol. 65. P. 36-44.
2. Mott N. F. and Gurney R. W. Electronic Processes in Ionic Crystal, 2nd ed. Dover Publications, Ine., New York, 1964, 276 p.
3. Chi F., Wei X., Jiang B., Chen Y., Duan C. , Yin M. Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of Mn^{2+} doped Zn_2GeO_4 long persistent phosphors. *Dalton Trans*. 2018. Vol. 47, Issue 4. P. 1303-1311.
4. Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J. and Meijerink A. Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Mn^{2+}. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2000. Vol. 2, Issue 23. P. 5445-5448.
5. Shi H., Cui X., Xiao X., Xu Y., Liu C., Hou C., Guo H. Cobalt and iron co-doped ZnSe

nanocrystals: Mid-IR luminescence at room temperature. *Journal of Luminescence*. 2020. Vol 221. P. 105-112.
6. Degoda V.Ya., Alizadeh M., Kogut Ya.P., Pavlova N.Yu., Sulima S.V. The influence of UV excitation intensity on photoconductivity and luminescence in ZnSe crystals. *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 205. P. 540-547.
7. Degoda V.Ya., Podust G.P., Doroshenko I.Yu., Kogut Ya.P., Pavlova N.Yu. External quenching of luminescence in ZnSe crystals. *Optics*. 2021. Vol. 242. 8 p. 167200.

Січкар Т. Г.
кандидат фіз.-мат. наук, професор,
Український державний університет імені Михайла Драгоманова,
Лазаренко М.В.
кандидат фіз.-мат. наук, професор,
Національний університет харчових технологій
Шут М.І.
доктор фіз.-мат. наук, професор,
Український державний університет імені Михайла Драгоманова,

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ В ПРОЦЕСІ ОТВЕРДЖЕННЯ

Досліджено зміну теплофізичних характеристик епоксидного полімеру на основі смоли ЕД-20 модифікованої епоксиетером (ЕТ) та дибутилфталатом (ДБФ). Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH швидше досягають рівноважних значень при більших температурах отвердження. Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH досягають рівноважних значень повільніше у випадку смоли модифікованої ДБФ ніж у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ.

Дані про зміну фізичних властивостей композицій в процесі отвердження цікаві не лише у чисто науковому плані, але і з практичної точки зору. Контролюючи зміну того чи іншого параметру в процесі отвердження можна робити висновки про ступінь завершеності реакції, що вкрай важливо для вирішення цілого ряду технічних завдань. На нашу думку, цікавим є теплофізичний контроль за процесом утворення тривимірного полімеру по зміні теплофізичних коефіцієнтів. Втім такі дані в сучасній літературі вкрай рідкі, а для епоксидних смол просто відсутні.

Для вивчення процесу отвердження на різних стадіях нами застосовувалась така методика: після змішування реагуючих компонентів суміш розливали в разові форми і вміщували в термостат при заданій температурі. В передбачений експериментом момент часу потрібний зразок виймали з термостату і заморожували рідким азотом для припинення реакції. Відомо, що реакція отвердження та доотвердження можливі лише при температурах, більших за температуру склування T_g композиції [1]. При