

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, ПОДВЕРГНУТЫХ ОТЖИГУ В СРЕДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КИСЛОРОД

© 2011 В. Г. Клюев, Е. А. Косякова, А. Н. Балбекова, Х. М. Фам Тхи

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 14.10.2010 г.

Аннотация. Исследована люминесценция в микрокристаллах $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, подвергнутых отжигу в среде, содержащей кислород. Показано, что полоса люминесценции в диапазоне от 500 нм до 700 нм состоит из двух элементарных составляющих с максимумами при 550 нм и 600 нм. Более длинноволновая составляющая связана с поверхностными частицами CdO, образующимися при отжиге. Относительная интенсивность элементарных полос изменяется на противоположную при смене длины волны возбуждающего света с 365 нм (стоксова люминесценция) на 635 нм (антистоксова люминесценция). Изменение относительной интенсивности составляющих сложной полосы люминесценции объяснено в рамках модели микрокристалла, в которой центр, ответственный за люминесценцию с максимумом при 600 нм является сложным и должен обладать как свойством излучательной рекомбинации, так и свойством антистоксового суммирования энергии возбуждения.

Ключевые слова: люминесценция, антистоксова люминесценция, микрокристаллы $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, центр суммирования энергии, квантовая точка.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде светочувствительных кристаллов галогенидов серебра ($AgHal$) с адсорбированными молекулами органических красителей при низких температурах (77 К) обнаружена антистоксова люминесценция (АСЛ). Это свечение имеет двухквантовый характер и возникает под действием световых потоков 10^{14} — 10^{15} квант·см⁻²·с⁻¹ [1—3].

Применение явления АСЛ в современной оптоэлектронике является весьма актуальным при разработке преобразователей инфракрасного излучения в видимое, в системах, использующих нелинейные оптические характеристики и др. Однако в случае галогенидов серебра оно осложнено необходимостью использования низких температур из-за высокого температурного гашения люминесценции.

Для микрокристаллов $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, подвергнутых отжигу в кислороде, была обнаружена антистоксовая люминесценция, возбуждаемая излучением с длинами волн в диапазоне от 620 нм до 750 нм и плотностью потока 10^{14} — 10^{15} квант·см⁻²·с⁻¹ при комнатной температуре. Предполагается, что при отжиге в среде, содержащей кислород, образуется твердый раствор состава $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, в запрещенной

зоне которого создаются уровни, соответствующие оксиду кадмия CdO, на которых происходят двухквантовые оптические переходы электронов, в результате чего и происходит возбуждение антистоксовой люминесценции [4—6].

В настоящей работе приведены результаты исследования особенностей люминесценции, возникающей в микрокристаллах (МК) твердых растворов сульфидов цинка и кадмия, подвергнутых отжигу в атмосфере, содержащей кислород.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

В исследованиях данной работы использовались методики люминесцентной спектроскопии. Основную информацию об АСЛ гетерогенных систем на основе МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ получалась из спектров ее возбуждения и излучения.

Для измерений спектров стационарной фотолюминесценции и возбуждения АСЛ использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [7]. Исследуемый образец размещался в вакуумном оптическом криостате, в котором достигалось давление 10^{-6} мм рт. ст. Температура образца могла варьироваться от 77 К до 300 К.

Зона-зонное возбуждение стоксовой люминесценции (СЛ) возбуждалось УФ излучением ртутной лампы ДРК-10. Светофильтрами УФС-6 и СЗС-22 выделялась линия ртути с $\lambda_{\max} = 365$ нм. Антистоксова люминесценция возбуждалась твердотельным лазером с $\lambda_{\max} = 635$ нм. Световые потоки СЛ и АСЛ, проходя через дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировались с помощью ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

МК твердых растворов состава $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ высокой чистоты, используемые в работе, были выращены в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Даже при температуре 77 К данные микрокристаллы обладали лишь стоксовым самоактивированным свечением очень слабой интенсивности. Для улучшения их люминесцентных свойств осуществлялся отжиг образцов при температуре 850 К как в атмосфере азота, так и в среде, содержащей кислород.

Контроль кристаллической фазы до и после отжига осуществлялся как методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, так и по спектрам фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции (кривые 1—3) и спектр возбуждения АСЛ (кривая 4) самоактивированных МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, измеренные при 77 К.

Спектр СЛ образцов, отжиг которых осуществлялся в среде азота, представляет собой почти

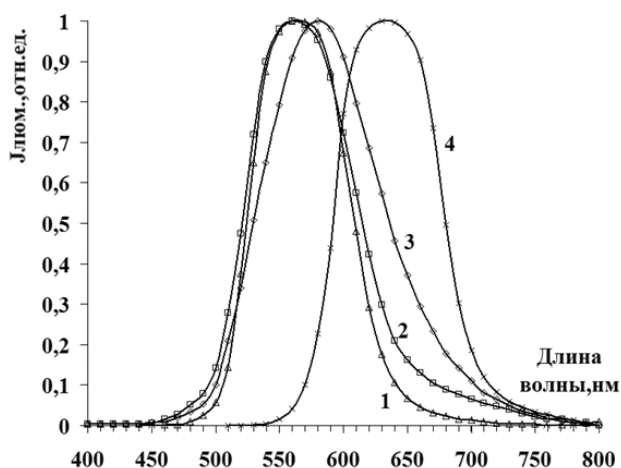


Рис. 1. Спектры СЛ (1, 2) и АСЛ (3) МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$: 1 — спектр СЛ (образец отжигался в атмосфере азота); 2, 3 — спектры СЛ и АСЛ соответственно (отжиг образца осуществлялся в присутствии кислорода воздуха); 4 — спектр возбуждения АСЛ

симметричную полосу с $\lambda_{\max} = 565$ нм (рис. 1, кривая 1), которая слабо уширяется в длинноволновую область. У МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, отжиг которых осуществлялся в среде азота, АСЛ не наблюдается.

При отжиге образцов в атмосфере, содержащей кислород, спектр СЛ заметно уширяется со стороны длинных волн (рис. 1, кривая 2). Это говорит о том, что в МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ появляются центры рекомбинации, связанные с кислородом, так как неизбежно окисление микрокристаллов. Одновременно у таких образцов появляется антистоксова люминесценция (рис. 1 кривая 3). Для твердых растворов $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ антистоксова люминесценция наблюдалась впервые [5, 6]. В работах [4—6] показано, что суммирование энергии двух квантов красного света происходит в поверхностных квантоворазмерных частицах CdO.

Из сравнения кривых 2 и 3 видно, что при смене способа возбуждения происходит изменение формы спектра люминесценции и сдвиг максимума вправо на 20 нм. Так как изменение энергии возбуждающих квантов не может изменить ширину запрещенной зоны кристалла, объяснение сдвига максимума и изменения формы полосы люминесценции следует искать в сложности полосы люминесценции и в рекомбинационном взаимодействии центров, ответственных за отдельные составляющие этой полосы. Сложные полосы люминесценции 2 и 3 были разделены на две элементарные составляющие. Результаты разложения показаны на рис. 2 и 3.

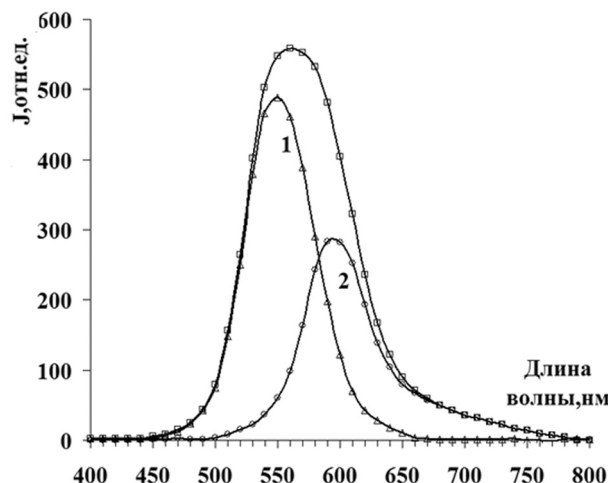


Рис. 2. Разложение на составляющие спектра излучения МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, полученного при возбуждении УФ излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). 1 — полоса с $\lambda_{\max} = 550$ нм; 2 — полоса с $\lambda_{\max} = 600$ нм

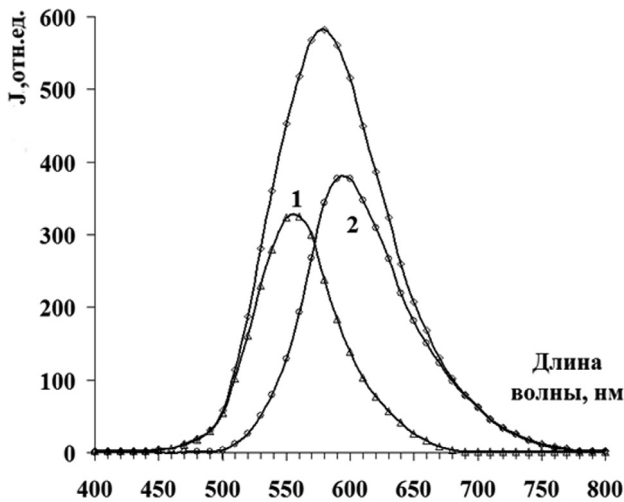


Рис. 3. Разложение на составляющие спектра излучения МК $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$, полученного при возбуждении красным светом ($\lambda_{возб} = 635$ нм). 1 — полоса с $\lambda_{max} = 550$ нм; 2 — полоса с $\lambda_{max} = 600$ нм

Из рис. 2 и 3 видно, что при изменении энергии возбуждающих квантов изменяется относительная интенсивность двух составляющих полосы люминесценции (кривые 1 и 2), причем

$$\frac{I_1^{СЛ}}{I_2^{СЛ}} > \frac{I_1^{АСЛ}}{I_2^{АСЛ}} \quad (1)$$

где $I_1^{СЛ}$, $I_2^{СЛ}$ — интенсивности составляющих полос СЛ излучения, соответствующие длинам волн 550 нм и 600 нм; $I_1^{АСЛ}$, $I_2^{АСЛ}$ — интенсивности составляющих полос АСЛ излучения, соответствующие длинам волн 550 нм и 600 нм.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основе полученных экспериментальных данных предложена физическая модель, описывающая рекомбинационное взаимодействие центров при возбуждении СЛ и АСЛ люминесценции. Рассматривается кристаллофосфор, в запрещенной зоне которого имеется уровни двух типов центров люминесценции, концентрация которых N_1 и N_2 . Центр с N_1 соответствует излучению с $\lambda_{max} = 550$ нм, которое происходит с вероятностью β_1 . Центр с N_2 соответствует излучению с $\lambda_{max} = 600$ нм, которое происходит с вероятностью β_2 .

При стоксовой люминесценции свободные электроны N^- и дырки N^+ рождаются с вероятностью α , а при антистоксовой — с вероятностями α_1 и α_2 . δ_1 и δ_2 — вероятности захвата свободных дырок на оба центра люминесценции.

Получено решение системы кинетических уравнений в случае двух типов возбуждения (зона —

зонные переходы и последовательное возбуждение двумя квантами длинноволнового излучения).

Отношения интенсивностей излучения соответственно равны:

$$\frac{I_1^{СЛ}}{I_2^{СЛ}} = \frac{\delta_1 N_1}{\delta_2 N_2}$$

и

$$\frac{I_1^{АСЛ}}{I_2^{АСЛ}} = \frac{\alpha_1 \delta_1 N_1}{\alpha_2 (\delta_1 N_1 + \delta_2 N_2) - \alpha_1 \delta_1 N_1}$$

Условием существования двухквантового процесса является $\alpha_2 > \alpha_1$. При этом выполняется соотношение

$$\frac{I_1^{СЛ}}{I_2^{СЛ}} > \frac{I_1^{АСЛ}}{I_2^{АСЛ}} \quad (2)$$

В рамках предложенной модели теоретическое соотношение (2) совпадает с экспериментальным (1).

Следует обратить внимание, что соотношение (2) получается лишь в том случае, если центр N_2 объединяет в себе два свойства: 1 — быть центром излучательной рекомбинации и 2 — быть центром суммирования энергии возбуждения. В реальном кристалле эту роль может выполнять приповерхностный или поверхностный центр люминесценции, находящийся во взаимодействии с поверхностной квантовой точкой CdO, которая является центром суммирования двух квантов энергии возбуждения [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что в гетерогенных системах на основе микрокристаллов $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$,

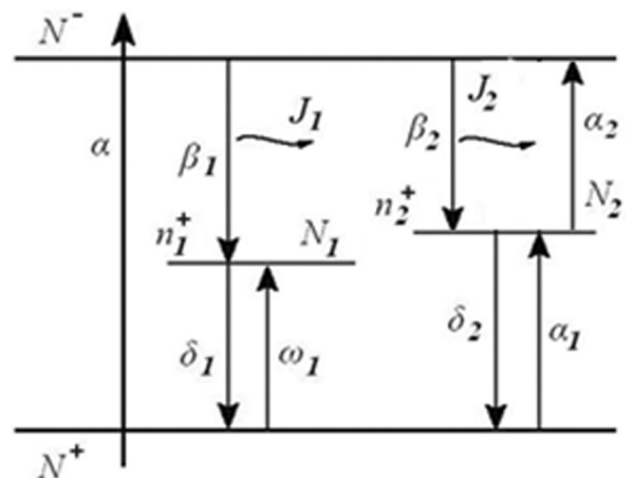


Рис. 4. Схема электронных переходов при возбуждении кристалла, имеющего два центра люминесценции

отжиг которых осуществлялся в среде, содержащей кислород воздуха, образуются два типа центров люминесценции. Один центр — объемный собственной природы, ответственный за коротковолновую составляющую сложной полосы люминесценции. Другой, ответственный за длинноволновую составляющую сложной полосы люминесценции, сложный. Он образован поверхностным центром люминесценции, который взаимодействует с квантовой точкой CdO, которая образуется при отжиге в кислороде и осуществляет суммирование энергии возбуждения антистоксовой люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянкин В.В., П.П. Феофилов. // Доклады АН СССР. 1967. Т. 74. № 4. С. 787—790.

2. Клюев В.Г., Кушинир М.А., Латышев А.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 2001. Т. 46. № 5. С. 49—53.

3. Евлев А.Б. и др. // Докл. АН России. 2006. Т. 409. № 6. С. 756—758.

4. Klinskikh A.F., Chechin D. A., Dolgikh A. V. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2008. V. 41. P. 161001.

5. Овчинников О.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 3 С. 364—368.

6. Косякова Е.А. Антистоксова люминесценция в микрокристаллах $Zn_xCd_{1-x}S$ с модифицированной поверхностью. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Воронеж. 2009. 181 с.

7. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 6. С. 119—124.

Клюев Виктор Григорьевич — д.ф.-мат.н., профессор, физический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (919) 2320338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Косякова Екатерина Александровна — ст. преподаватель, Воронежский технический университет; тел.: (915) 5876613, e-mail: kosya-kate@yandex.ru

Балбекова Анна Николаевна — студентка, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 523129, e-mail: astra-22@mail.ru

Фам Тхи Хаи Мьен — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Klyuyev Viktor G. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Physical department, Voronezh State University; tel.: (919) 2320338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Kosyakova Ekaterina A. — major teacher, Voronezh Technical State University; tel.: (915) 5876613, e-mail: kosya-kate@yandex.ru

Balbekova Anna N. — student, Physical department, Voronezh State University; tel.: (4732) 523129, e-mail: astra-22@mail.ru

Pham Thi Hai Men — the post-graduate student, Physical department, Voronezh State University; e-mail: phamhaimien@yahoo.com