

## ОПТИЧЕСКОЕ ГАШЕНИЕ ПОЛОС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА

© 2012 С. В. Скориков, А. Н. Латышев, М. С. Смирнов, Л. Ю. Леонова

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

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

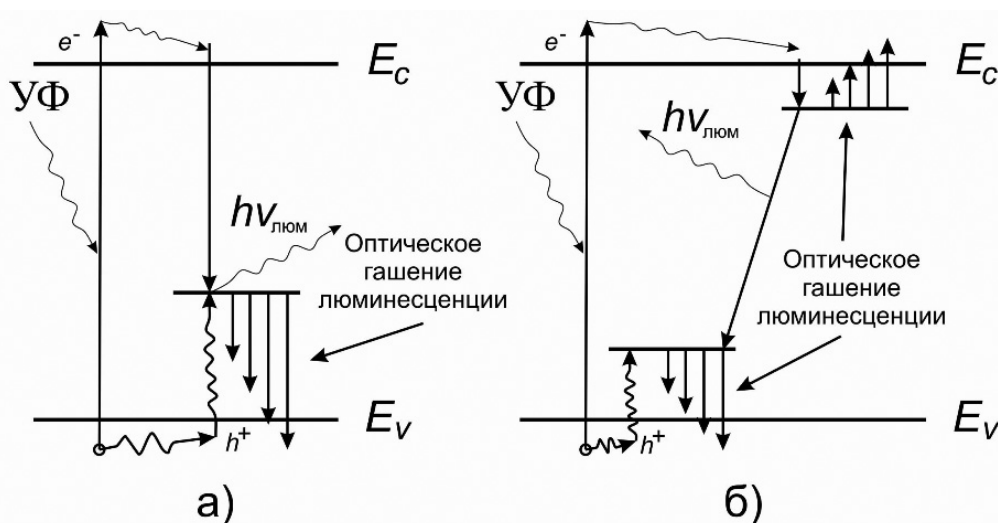
**Аннотация.** В данной работе был применен метод оптического гашения полос стационарной люминесценции с целью выяснения механизмов свечения на примере кристаллов оксида цинка. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым светом при температуре жидкого азота. Показана эффективность этого метода для разделения механизмов Шена — Клазенса и Ламбе — Клика, с одной стороны, и механизма Пренера — Эппла — Вильямса, а также других механизмов с участием промежуточных уровней захвата электронов или дырок, с другой. Показано, что полоса при 510 нм осуществляется по механизму акцепторных экситонов, а полосы при 560 нм, 585 нм и 630 нм — по механизму свечения донорно-акцепторных центров.

**Ключевые слова:** оксид цинка, фотолюминесценция, оптическое гашение, механизмы рекомбинационного свечения.

### ВВЕДЕНИЕ

При исследовании глубоких примесных состояний кристаллов люминесцентными методами [1] необходимо знание механизма люминесценции. Это особенно важно, если имеется рекомбинационное свечение, так как в этом случае возможны три трудно различимых механизма — Шена — Клазенса, Ламбе — Клика и Пренера — Эппла — Вильямса [2, 3] (рис. 1). В работе [4] предложены два взаимодополняющих метода, которые позволяют определить механизм в каждом конкретном

случае. Показано, что с помощью наложения электрического поля, которое смещает носители зарядов, возникающих при возбуждении кристалла ультрафиолетовым излучением, можно отличить друг от друга два первых механизма. Однако этим способом нельзя отличить механизм Шена — Клазенса от механизма Пренера — Эппла — Вильямса. Для этого предложен метод, основанный на дополнительном исследовании тушения люминесценции длинноволновым излучением. В этой работе рассмотрен ряд кристаллов галогенидов се-



**Рис. 1.** Зонная схема широкозонного кристалла для пояснения метода оптического гашения люминесценции в случае действия механизмов Шена — Клазенса (а) и Вильямса — Пренера (б)

ребра. Найдены механизмы для всех наблюдаемых полос люминесценции, которые ограничились двумя первыми. Полос с механизмом третьего типа в исследованных кристаллах не обнаружено. Поэтому в данной работе была проведена проверка метода тушения люминесценции длинноволновым излучением на примере кристаллофосфора, свечение которого происходит заведомо не по первым двум механизмам. С этой целью был выбран оксид цинка.

Высокоэффективные люминофоры на основе микро- и наноструктурированного ZnO имеют большие перспективы при создании различных функциональных устройств, таких как поляритонные лазеры, УФ излучатели, газовые сенсоры, приборы на поверхностных акустических волнах и др. [5]. Образцы оксида цинка имеют краевую люминесценцию в ближней ультрафиолетовой области и люминесценцию в видимом диапазоне спектра. Причем положение и наличие максимумов полос зависит от условий приготовления, легирования, а так же от температуры прокаливания. В видимой области имеется множество полос в зеленой (500—530 нм), желто-оранжевой (590—620 нм) и красной (700—780 нм) области спектра. Их появление связывают с присутствием в кристалле различных примесей и дефектов [5—10], в частности, вакансии кислорода, избытка цинка, примеси меди, марганца или кадмия.

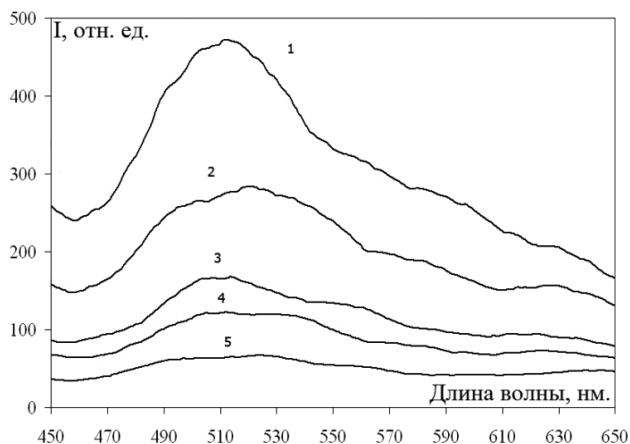
Микроструктура и механизмы наблюдаемых полос свечения подробно исследованы [5, 10]. Существует много различных представлений относительно механизмов. Так, согласно одной из моделей, рассмотренных в работе [10], за возникновение зеленой люминесценции (510 нм) ответственны двухвалентные атомы меди  $\text{Cu}^{2+}$ , замещающих атомы цинка и всегда в небольших количествах присутствующих в ZnO. Из этой модели следует, что при возбуждении кристаллофосфора происходит захват электрона на d- оболочку меди и образование так называемого «акцепторного» экситона  $3d^{10}(\text{Cu}^+)h$ . В то же время имеются и другие представления о механизме зеленой люминесценции, не связанные с наличием примеси меди [5]. В этом случае центром люминесценции считается вакансия кислорода, а излучение возникает при захвате свободного электрона этой вакансией (механизм Шена — Клазенса). Для желто-оранжевой и красной полос принят донорно-акцепторный механизм свечения [5, 10]. В связи с этим применение метода тушения для люминесценции оксида цинка имеет определенный смысл.

С одной стороны, есть возможность подтвердить один из возможных механизмов свечения в зеленой полосе, а с другой — проверить метод на желто-оранжевой и красных полосах.

Цель работы: Предложение нового способа отделения рекомбинационных механизмов люминесценции (механизмы Шёна — Классенса и Ламбе — Клика) от донорно-акцепторного механизма и внутривольной люминесценции кристаллов.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

В работе изучались люминесцентные свойства порошкообразных микрокристаллов ZnO размером 0.7—1.0 мкм. Для измерения спектров стационарной фотолюминесценции в области 450—650 нм использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [12]. Характерной особенностью люминесценции микрокристаллов (МК) оксида цинка является наличие достаточно яркого свечения при возбуждении УФ излучением с  $\lambda = 365$  нм при температуре жидкого азота (77 К). Поэтому исследуемые образцы помещались в вакуумный оптический криостат, в котором достигалось давление  $10^{-4}$  Па, и охлаждались до 77 К. В качестве источника УФ излучения применялся стандартный осветитель ОИ-18-М с лампой ДРК-120 в сочетании со светофильтрами УФС-6 и СЗС-21, необходимыми для выделения линии ртути с  $\lambda = 365$  нм. Поток света при этом составляет порядка  $3 \cdot 10^{15}$  квант  $\cdot$  сек $^{-1} \cdot$  см $^{-2}$ . Для осуществления разработанной в работе [4] методики оптического гашения стационарной фотолюминесценции длинноволновым излучением в качестве ИК излучающего элемента применяли светоизмерительную лампу накаливания КГМ-36-400 (мощность 400 Вт), включенную через стабилизатор и питаемую постоянным током. Необходимая длина волны выделялась монохроматором УМ-2. Для уменьшения влияния рассеянного света между источником ИК излучения и монохроматором помещались светофильтры КС-10, КС-11. Данная система позволяет получать ИК излучение в диапазоне 620—2480 нм с одинаковым количеством квантов в каждом спектральном интервале. Для измерения слабых световых потоков использовался метод счета импульсов анодного тока ФЭУ (метод счета фотонов). Он заключается в том, что импульс напряжения, возникающий после попадания кванта света на катод ФЭУ, усиливается и после дискриминации по амплитуде регистрируется цифровым счетчиком.



**Рис. 2.** Спектр фотолюминесценции микрокристаллов ZnO: до (1) и после оптического гашения путем воздействия квантами ИК излучения на спектр фотолюминесценции одновременно с действием УФ излучением с энергией: 0,6 эВ (2); 0,7 эВ (3); 0,8 эВ (4); 1,15 эВ (5)

Количество импульсов, зарегистрированных счетчиком за единицу времени, пропорционально квантовой интенсивности светового потока, падающего на фотокатод ФЭУ-79 с коэффициентом усиления  $10^7$ .

Управление экспериментальным комплексом осуществлялось компьютером на базе процессора Intel 80486 через параллельный порт LPT-1 и устройство сопряжения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получаемый при азотной температуре спектр МК представляет собой широкую полосу излучения в видимой области с ярко выраженной полосой при  $\lambda_{max} = 510$  нм и двух других при 585 нм и 630 нм (рис. 2). При облучении инфракрасным излучением все полосы тушатся. При этом происходит сначала смещение зеленой полосы (рис. 2, кривая 2) к 520 нм, а затем к 560 нм (кривые 3 и 4). При этом полоса при 510 нм остается. Полосы при 585 нм и 630 нм монотонно убывают по интенсивности. Такое поведение зеленой полосы указывает на изначальное существование полосы при 560 нм, которая явно связана с другими центрами свечения по сравнению с полосой при 510 нм. Разное поведение этих полос при облучении длинноволновым излучением указывает на то, что центры, ответственные за них, имеют разную вероятность возбуждения этим излучением. Это и дает возможность их разделить.

Методика оптического гашения стационарной фотолюминесценции длинноволновым излучением основана на сопоставлении значения ширины

запрещенной зоны  $E_g$ , энергии квантов люминесценции  $E_{lv}$  и энергии красной границы спектра оптического гашения люминесценции  $E_{кр.гр.}$  [4].

Для механизма Шена — Класенса будет справедливо равенство:

$$E_g = E_{кр.гр.} + E_{lv}.$$

Поскольку ширина запрещенной зоны  $E_g$  оксида цинка равна 4,42 эВ [3, 5], энергия красной границы спектра оптического гашения люминесценции для данного механизма в ZnO не должна быть меньше 2 эВ.

Для механизма Вильямса — Эппла — Пренера (донорно-акцепторные центры свечения), а также других механизмов, для которых существенны промежуточные электронные состояния (акцепторные экситоны) из-за того, что гашение люминесценции ИК излучением оказывает воздействие и на электронные и на дырочные уровни, будет действительным выражение:

$$E_g = E_d + E_a + E_{lv},$$

где  $E_d$  и  $E_a$  — энергия донорных (или дырочных экситонов) и акцепторных уровней. Для величин, непосредственно измеряемых в эксперименте, выражение принимает вид:

$$E_{кр.гр.} + E_{lv} < E_g.$$

Глубина донорных уровней обычно составляет всего несколько сотых долей электрон-вольта [3]. Поэтому для механизма Вильямса — Эппла — Пренера энергия красной границы тушения должна быть значительно меньше 2 эВ.

Как видно из рис. 2 оптическое гашение люминесценции исследуемых образцов во всех наблюдаемых полосах наблюдалось уже при воздействии квантов с энергией  $E_{min.туш.} = 0.600 \pm 0.025$  эВ. В табл. 1 приведены относительные интенсивности наблюдаемых в нашем эксперименте полос люминесценции при воздействии на образцы длинноволнового излучения с различными значениями энергии квантов. Во всех случаях при воздействии квантов света, меньших 2 эВ, наблюдается заметное тушение.

Следовательно, все наблюдаемые полосы люминесценции (и, в частности, полоса свечения при 510 нм) не объясняются ни механизмом Шена — Класенса, ни механизмом Ламбе — Клика.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, можно сделать вывод о достаточной надежности метода тушения для разделения механизмов Шена — Класенса и Ламбе — Клика, с одной

**Таблица 1.** Относительные интенсивности наблюдаемых в эксперименте полос люминесценции при воздействии на образцы длинноволнового излучения с различными значениями энергии квантов

ИК $\lambda$ $E_{hv}$ люм	0.6 эВ	0.7 эВ	0.8 эВ	1.15 эВ
	Интенсивность люминесценции в отн. ед.			
$\lambda = 510$ нм $E_{hv} = 2.43$ эВ	0.58	0.34	0.26	0.13
$\lambda = 560$ нм $E_{hv} = 2.21$ эВ	0,68	0,42	0,28	0,17
$\lambda = 585$ нм $E_{hv} = 2.15$ эВ	0.64	0.375	0.27	0.14
$\lambda = 630$ нм $E_{hv} = 1.96$ эВ	0.73	0.39	0.31	0.19

стороны, и механизма Вильямса — Эппла — Пренера, с другой. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют в пользу механизма акцепторных экситонов в случае полосы при 510 нм и механизма свечения донорно-акцепторных центров для остальных полос, наблюдаемых для порошков ZnO.

Авторы выражают свою признательность профессору О. В. Овчинникову за интерес к данной работе.

Скориков Сергей Владимирович — аспирант, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: serg\_skorikov@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Смирнов Михаил Сергеевич — к.ф.-мат.н., доцент, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Леонова Лиана Юрьевна — к.ф.-мат.н., доцент, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Работа поддержана Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК №02.740.11.0126).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нгуен Тхи Ким Чунг, Латышев А. Н., Егорушина Е. А. и др. // Вестник Воронежского Государственного Университета. 2011. № 1. С. 51.
2. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: Изд. ин. лит, 1961. 200 с.
3. Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
4. Ovchinnikov O. V., Smirnov V. S., Latyshev A. N., et al. // Luminescence. 2010. V. 25. P. 277.
5. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 168 с.
6. Шейкман М. К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. С. 400—404.
7. Швалгин В. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперимент. Химия. 2004. Т. 40. С. 363.
8. Швалгин В. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперимент. Химия. 2005. Т. 41. С. 12.
9. Quantana M., Edvisson T., Hagfeld A., et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 1035—1041.
10. Никитенко И. П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 57. № 5—6. С. 367.
11. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2007. С. 1—4.
12. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Kosyakova E. A., et al. // Physica B: Cond. Mat. 2009. V. 404. P. 5013—5015.

Skorikov Sergey V. — postgraduate student, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: serg\_skorikov@mail.ru

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Smirnov Michael S. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Leonova Liana Yu. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru