

07

О катодолюминесценции порошка CuCl

© Т.В. Захарова, Н.А. Захаров

Московский государственный университет печати

E-mail: zakharov@igic.RAS.RU

Поступило в Редакцию 8 января 2002 г.

В температурном интервале 80–400 К исследованы спектры катодолюминесценции порошка CuCl. В спектре CuCl зафиксированы полосы излучения с максимумами 393.5, 700, 780 и 830 nm, обнаружены значительная зависимость спектрального состава излучения от температуры и аномальное температурное смещение излучения Z_3 -экситона.

Люминесцентные характеристики хлористой меди CuCl в продолжение ряда лет являлись объектом пристального внимания исследователей [1–8]. Установлено, что при температуре жидкого азота спектр излучения CuCl вблизи края собственного поглощения характеризуется полосами излучения свободных $Z_{1,2}$ (377.0 nm) и Z_3 (385.0 nm) экситонов [2–5], полосой I_1 (387.8 nm) связанного экситона [2–6], а также полосой 390.0 nm, отнесенных к излучению экситонных молекул [4]. В более длинноволновой области спектра присутствует фиолетовая полоса люминесценции с максимумом при 425 nm [2,5]. Кроме того, в излучении пленок CuCl были обнаружены широкие полосы 450, 490, 530 и 650 nm [2].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование люминесценции порошкообразного CuCl в спектральном диапазоне 300–900 nm при возбуждении люминофора электронным пучком и изучение температурной зависимости спектра излучения в области 80–400 К. Объектом исследования служил порошкообразный CuCl промышленного производства квалификации ч. д. а., имевший кубическую кристаллическую структуру. Возбуждение осуществлялось электронным пучком мощностью 10 kW при плотности тока пучка порядка $2 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Для представленных спектров катодолюминесценции порошка CuCl при различных фиксированных температурах (рис. 1) ультрафиолетовая область спектра нормирована относительно полосы излучения 390.0 nm (рис. 1, а), а видимая и ближняя инфракрасная область — относительно

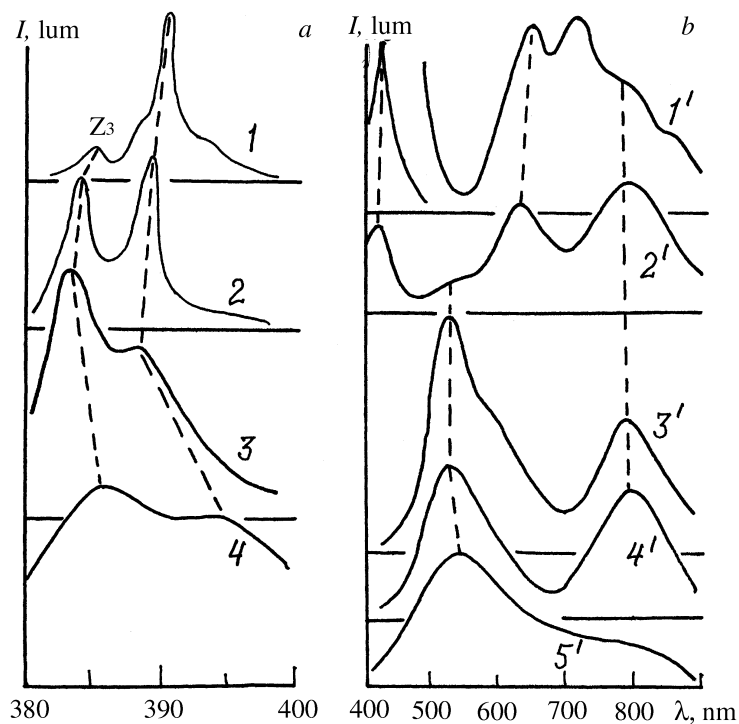


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции CuCl при $T = 80$ ($1, 1'$), 127 (2), 129 ($2'$), 166 ($3'$), 230 ($3, 4'$), 323 (4), 354 К ($5'$).

полосы 780.0 nm (рис. 1, b). Относительное изменение интенсивности отдельных полос люминесценции в диапазоне температур 80 – 300 К представлено на рис. 2.

При температуре 80 К спектр катодолуминесценции порошка CuCl характеризуется полосами излучения с максимумами при 385.0 , 387.8 , 390.0 , 393.5 , 418 , 630 , 700 , 780 и 830 nm (рис. 1). В ультрафиолетовой области спектра доминирующей является полоса 390.0 nm. С ростом температуры ее интенсивность уменьшается, в то время как интенсивность полосы Z_3 (385.0 nm при 80 К) свободного экситона увеличивается до температуры 127 К и затем падает. Рост интенсивности излучения Z_3 при этом сопровождается быстрым закрытием

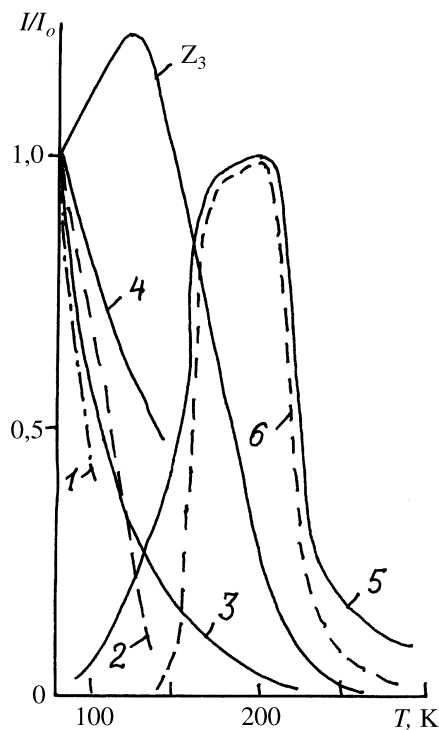


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности излучения отдельных полос люминесценции, максимумы которых при температуре 80 К располагаются при 383.5 (1), 418 (2), 390.0 (3), 387.8 (4), 780 (5) и 500 nm (6), Z_3 — 385.0 nm.

„каналов“ рекомбинации, ответственных за большинство других полос излучения (387.8, 390.0, 393.5, 418, 620, 700 и 830 nm при 80 К), что, по-видимому, обуславливает разгорание полосы излучения свободного экситона. Рассчитанная энергия активации температурного тушения для полос Z_3 и 390.0 nm составила 0.2 eV, а для полосы фиолетовой люминесценции — 0.14 eV.

Увеличение температуры до 130 К приводит к появлению в спектре излучения CuCl зеленой полосы с максимумом при 530 nm, которая достигает максимальной интенсивности при 200 К, а затем затухает

(рис. 1, *b* и 2). Полоса люминесценции с максимумом при 780 nm с ростом температуры также разгорается и ведет себя аналогично зеленой полосе излучения. Эти результаты совпадают с данными люминесценции для пленок CuCl [1], но отличаются от выводов [2,9], где для люминесценции этого типа констатируется затухание выше 78 K [2] или, по другим данным, выше 140 K [9]. Об отмеченном гашении выше 140 K красной полосы излучения с максимумом при 630 nm сообщается также в работе [9]. Следует отметить, что более длинноволновые полосы в спектрах излучения CuCl ранее не наблюдались. Причем при температурах выше 80 K из всех перечисленных длинноволновых полос сохраняется только полоса с максимумом при 780 nm, которая исчезает при температуре выше 300 K.

Представляется возможным сопоставить центры свечения, ответственные за полосы излучения 418 и 530 nm. Описание взаимодействия между этими полосами люминесценции укладывается в рамки теории рекомбинационного взаимодействия между центрами различных типов, основанной на модели, предложенной в [10]. Согласно этой модели, с ростом температуры рекомбинационное взаимодействие между центрами свечения, дающими два различных уровня в запрещенной зоне, должно приводить к изменению распределения энергии в спектре излучения в пользу более длинноволновой полосы, а с повышением интенсивности возбуждения — в пользу коротковолновой. Отметим, что последнее наблюдалось при сопоставлении спектров фотолюминесценции порошков при возбуждении азотным лазером и ртутной лампой. Как представляется, аналогичным образом можно рассматривать и некоторые полосы оранжево-красной люминесценции.

Обращает на себя внимание обнаруженное аномальное температурное смещение полос катодолюминесценции свободного Z_3 экситона и 390.0 nm (рис. 3). Можно выделить несколько областей монотонного сдвига этих полос, имеющих средний температурный коэффициент смещения β . Так, полоса Z_3 в областях 80–127, 127–200, 200–230, 230–400 K имеет β , равный соответственно $1.6 \cdot 10^{-4}$, $0.5 \cdot 10^{-4}$, 0, $-2.5 \cdot 10^{-4}$ eV/grad, а полоса 390.0 nm в областях 80–127, 147–200, 200–230, 230–400 K, равный соответственно $1.54 \cdot 10^{-4}$, $0.84 \cdot 10^{-4}$, 0, $-4.6 \cdot 10^{-4}$ eV/grad. Таким образом, можно констатировать существование перегиба при температурах 200–230 K в ходе температурных зависимостей смещения полос Z_3 и 390.0 nm.

Согласно имеющимся литературным данным [2,3,5,7], эти полосы в CuCl с увеличением температуры должны сдвигаться в коротковол-

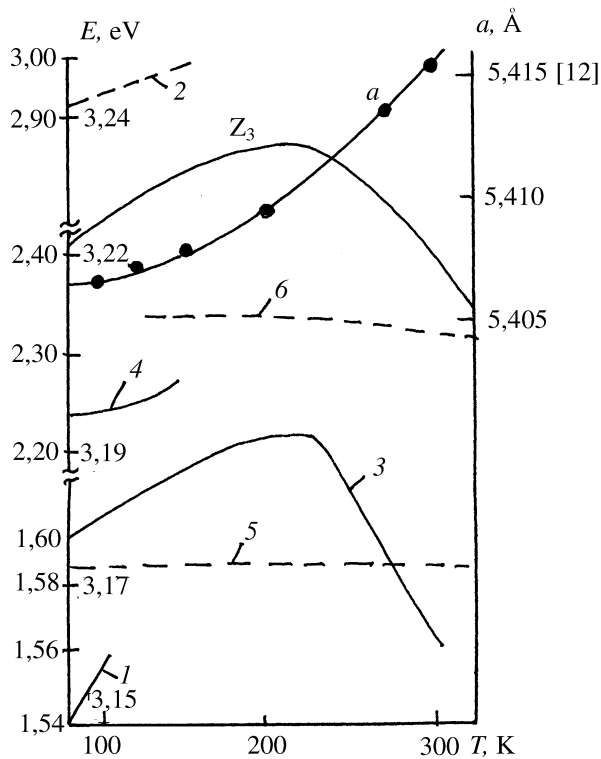


Рис. 3. Температурные зависимости положения отдельных полос в спектре катодолуминесценции. Обозначение полос соответствует рис. 2. Левая шкала энергий для полос 2, 5, 6, правая — для остальных.

новую область спектра. Для объяснения обнаруженного аномального температурного смещения можно было бы предположить появление новой полосы излучения при температурах выше 150 К, сдвигающейся с ростом температуры в длинноволновую часть спектра и расположенной, по-видимому, ближе к полосе 390.0 nm, так как она характеризуется большим отрицательным коэффициентом сдвига при высоких температурах (рис. 3). О наблюдении в спектре люминесценции похожей полосы *H*, появляющейся при температурах выше 150 К и смещающейся

в длинноволновую область, сообщается в [7]. Однако предпринятые в настоящем исследовании попытки обнаружения такой полосы не привели к положительным результатам. Форма же фиксируемых спектральных полос не дает основания допустить, что они перекрываются с полосой H . Следует отметить также, что авторами [7] не было обнаружено аномального температурного смещения полос излучения Z_3 и N_3 .

О смещении края поглощения CuCl в длинноволновую область спектра при увеличении температуры выше 77 К сообщалось также в [11]. В связи с этим не исключено, что аномальное температурное смещение полос излучения Z_3 , и 390.0 nm отражает факт наличия монотонного термического расширения решетки кристалла CuCl (рис. 3), описанного в [12], при возрастании температуры от 80 до 300 К и обусловленного увеличением доли ионной связи.

Список литературы

- [1] Шалимова К.В., Мендаков Н.С. // ЖЭТФ. 1954. Т. 26. № 2. С. 248–253.
- [2] Ueta M., Gono T. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. N 3. P. 401–411.
- [3] Ueta M., Gono T., Yashiro T. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. N 6. P. 122–102.
- [4] Grun J.B., Nikitine S., Bivas A. et al. // J. Luminescence. 1970. V. 1, 2. P. 241–253.
- [5] Kaifu Y., Kawate Y., Naranishi S. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. N 2. P. 517–524.
- [6] Certier M., Wecker C., Nikitine S. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. N 9. P. 2135–2145.
- [7] Long C., Yu In, Goto T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. N 3. P. 693–698.
- [8] Souma H., Goto T., Ohta T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. N 3. P. 679–705.
- [9] Goto T. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. N 9. P. 1654–1662.
- [10] Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 284 с.
- [11] Бродин М.С., Крочук А.С. // Опт. и спектр. 1964. Т. 14. № 1. С. 88–93.
- [12] Plendy J., Mansur I.C. // Appl. Optics. 1972. V. 11. N 5. P. 1194–1199.