

Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, подвергнутых отжигу в присутствии кислорода

© О.В. Овчинников[¶], М.С. Смирнов, Е.А. Косякова, А.Н. Латышев, В.Г. Клюев, А.Б. Евлев, А.Н. Утехин, Д.В. Асеева

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 1 апреля 2008 г. Принята к печати 22 апреля 2008 г.)

Исследована природа центров антистоксовой люминесценции, возбуждаемой в температурном интервале 77–300 К излучением с длинами волн 620–710 нм интенсивностью 10^{15} – 10^{16} квант/см²·с в микрокристаллах $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, подвергнутых отжигу в присутствии кислорода воздуха. Показано, что центрами двухквантового возбуждения этого свечения являются кластеры окислов собственных металлов $(ZnO)_n$ и $(CdO)_m$, энергетические уровни которых в запрещенной зоне $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ имеют оптическую глубину 1.70–1.95 эВ ниже дна зоны проводимости.

PACS: 78.55.Et, 78.68.+m, 81.40.Tv

1. Введение

Решение ряда прикладных задач современной оптоэлектроники, связанных с управлением параметрами оптического излучения, таких как частота, интенсивность и т. д., определяет интерес к исследованиям явления антистоксовой люминесценции (АСЛ) кристаллов полупроводников, возникающей при многоквантовом возбуждении [1–3]. При этом требуются материалы с эффективным преобразованием частоты оптического излучения из инфракрасного (ИК) диапазона в видимый начиная со слабых световых потоков [4–6]. В кристаллах галогенидов серебра, таллия и ртути сенсibilизированная АСЛ возникает при возбуждении слабыми световыми потоками, плотностью 10^{-5} – 10^{-11} Вт/см², и длинами волн, попадающими в спектры поглощения адсорбированных молекул красителей [7–9]. Однако требование применения низких температур (4.2–77 К) и высокая светочувствительность кристаллов галогенидов серебра сильно затрудняют их применение для преобразования частоты оптического излучения. Перечисленных недостатков могут быть лишены материалы на основе кристаллов сульфидов цинка, кадмия и их твердых растворов [10–15]. Ранее антистоксово свечение было обнаружено при 77 К в кристаллах $CdS:Cu$ под действием ИК излучения мощностью ~ 0.1 Вт [10]. При повышении температуры АСЛ испытывала сильное температурное гашение, а начиная с 140 К исчезала вообще. Целый ряд исследований АСЛ в чистых кристаллах ZnS [11], $ZnS:Cu$ [12], CdS [13] и $Zn_xCd_{1-x}S$ [14,15] показали низкую эффективность процесса возбуждения АСЛ, что выдвигает требование использования больших мощностей и, как следствие, импульсного режима возбуждения.

В данной работе представлены результаты исследований АСЛ микрокристаллов твердых растворов

$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, наблюдаемой при комнатной температуре и связанной с центрами возникающими на стадии изготовления образцов в результате температурного отжига в присутствии кислорода воздуха.

2. Методика исследования и аппаратура

Основная информация об АСЛ микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ получалась из анализа спектров возбуждения. Кроме того, методом фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) контролировались изменения в распределении плотности глубоких примесных состояний микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, происходящие в результате высокотемпературного отжига образцов. ФСВЛ регистрировалась в основной полосе стоксовой люминесценции микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 570$ нм (рис. 1, вставка а) под действием длинноволнового излучения, ионизирующего глубокие электронные состояния предварительно фотовозбужденного образца. Светосумма ФСВЛ S , регистрируемая при воздействии квантами определенной энергии, пропорциональна концентрации глубоких ловушек электронов, обусловленных примесными поверхностными центрами, которые освобождаются этим излучением в зону проводимости кристалла [16].

Для измерения спектров собственной (стоксовой) фотолюминесценции (СФЛ), возбуждения АСЛ, стимуляции ФСВЛ использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [16]. СФЛ возбуждалась ультрафиолетовым (УФ) излучением ртутной лампы ДРК-120 со светофильтрами УФС-6 и СЗС-22 (длина волны максимума спектра $\lambda_{max} = 365$ нм). Антистоксову люминесценцию возбуждали излучением лампы КГМ-36-400 со светофильтрами КС-10, КС-11, прошедшим через монохроматор УМ-2. Спектральная ши-

[¶] E-mail: opt@phys.vsu.ru

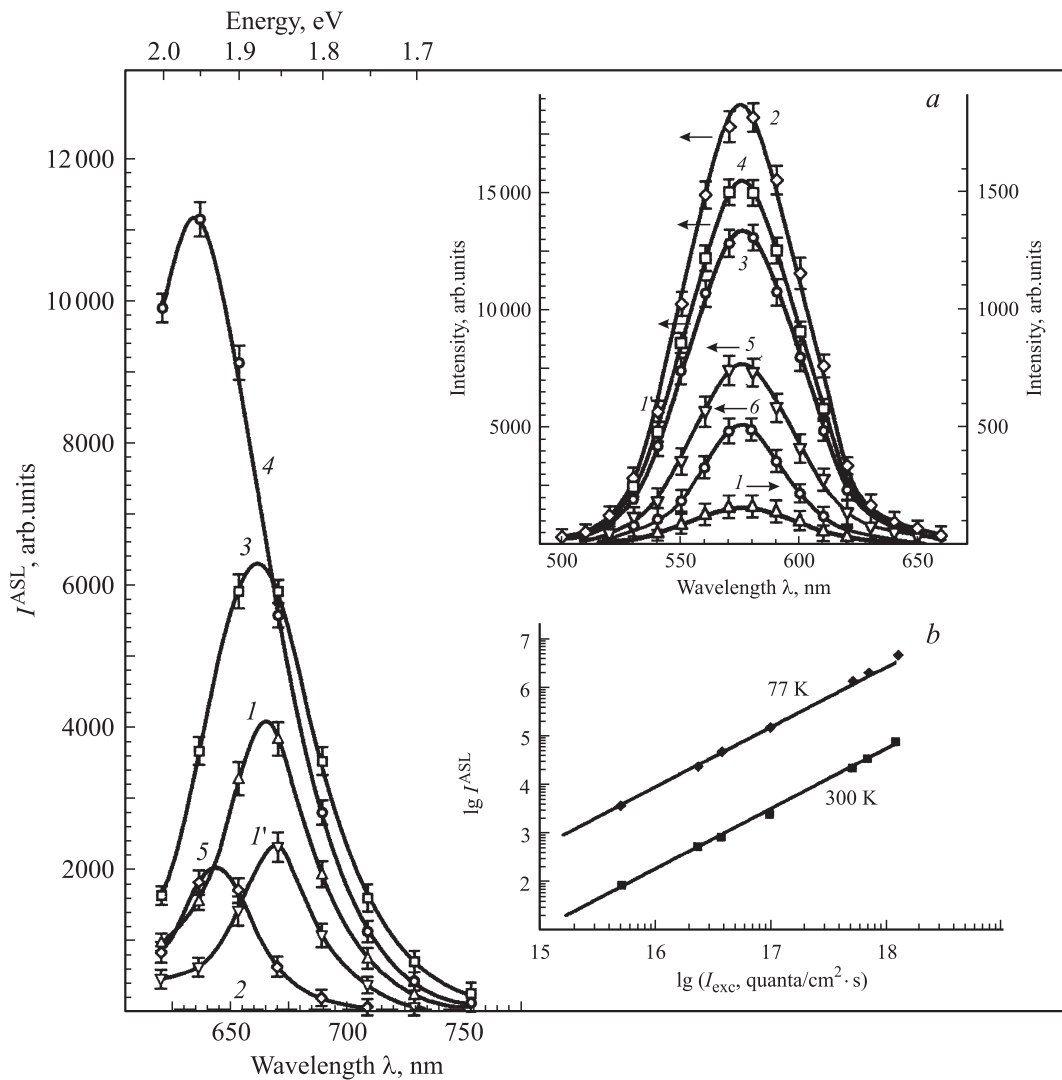


Рис. 1. Спектры возбуждения АСЛ микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ после различной обработки: I, I' — отжиг в присутствии кислорода воздуха при $800^\circ C$ в течение 1 ч (I), при $750^\circ C$ в течение 3 ч (I'); 2 — отжиг в атмосфере азота; (3–5) — протравливание отожженного на воздухе образца в 20%-й уксусной кислоте в течение 24 (3), 240 (4), 480 ч (5). На вставках: a — спектры СФЛ до (I) и после отжига в присутствии кислорода воздуха (2), азота (3) при $800^\circ C$ в течение 1 ч, после протравливания отожженного на воздухе образца в 20%-й уксусной кислоте в течение 24 (4), 240 (5), 480 ч (6); b — зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждения для $\lambda = 660$ нм.

рина щели и плотность потока возбуждения поддерживались постоянными и составляли соответственно 0.05 эВ и $10^{15} - 10^{16}$ квант/см 2 · с. Зависимости интенсивности АСЛ I^{ASL} от интенсивности возбуждения I_{exc} получали с помощью лазерного модуля KLM-650/80 ($\lambda_{max} = 650$ нм, мощность излучения 80 мВт). Исследуемый образец размещался в вакуумном оптическом криостате, в котором достигалось минимальное давление 10^{-6} мм рт.ст. Температура образца могла варьироваться от 77 до 300 К. Световые потоки АСЛ и ФСВЛ, проходя через дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировались в основной полосе СФЛ с максимумом при $\lambda_{max} = 570$ нм с помощью фотумножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

В работе исследовались микрокристаллы твердых растворов замещения $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ высокой чистоты.¹ АСЛ наблюдалась в них после проведения отжига при температуре $800^\circ C$ в течение 1 ч на воздухе, т. е. при непосредственном доступе кислорода, в то время как после отжига в нейтральной атмосфере (азот) или вакууме такое свечение не возникало. Контроль кристаллической фазы до и после отжига осуществлялся как методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-3М, так и по спектрам фотолюминесценции. Элементный анализ проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе JSM-6380LV с приставкой INCA Energy 250.

¹ Микрокристаллы $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ выращены в Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка).

3. Результаты и их обсуждение

Для микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, отожженных при $800^\circ C$ в кислородсодержащей атмосфере, АСЛ имела высокую интенсивность I^{ASL} в широком температурном интервале ($T = 77-300 K$) под действием световых потоков с длинами волн в диапазоне $\lambda = 620-710$ нм плотностью $I_{exc} = 10^{15}-10^{16}$ квант/см²·с (рис. 1, кривая 1). Спектр возбуждения АСЛ совпадал со спектром стоксовой люминесценции (рис. 1, вставка а). Максимум спектра возбуждения АСЛ располагался вблизи $\lambda_{max} = 670$ нм (рис. 1, кривая 1). Следует заметить, что АСЛ возникала и в образцах, отожженных при более низкой температуре ($750^\circ C$) в течение большего времени (3–4 ч), но интенсивность этого свечения оказывалась значительно ниже (рис. 1, кривая 1').

Возникновение АСЛ, возбуждаемой в указанной области, может быть обусловлено целым рядом причин. Наиболее вероятные из них следующие. Во-первых, в результате температурного отжига значительно увеличивается квантовый выход СФЛ, в то время как центры возбуждения АСЛ могли быть уже сформированы на стадии синтеза микрокристаллов. Во-вторых, возможно термостимулированное формирование как объемных, так и поверхностных дефектов, часть из которых участвует в возбуждении АСЛ. Среди них можно выделить как примесные атомы и кластеры Zn_n и Cd_n , так и кластеры их окислов $(ZnO)_n$ и $(CdO)_n$, где $n = 1, 2, \dots$. Выяснению природы центров наблюдаемой АСЛ и посвящен ряд дополнительных экспериментов, о результатах которых пойдет речь далее.

Анализ спектров СФЛ и ФСВЛ микрокристаллов твердых растворов замещения $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ не подтвердил предположение о том, что главной причиной возникновения АСЛ в результате отжига является повышение квантового выхода люминесценции. На вставке а к рис. 1 представлены спектры СФЛ, полученные при возбуждении УФ излучением с максимумом интенсивности при 365 нм. Максимум спектра свечения располагался при $\lambda_{max} = 570$ нм для всех исследуемых образцов. Оказалось, что термический отжиг микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ как в кислородсодержащей атмосфере, так и в атмосфере азота или в вакууме приводит к значительному, более чем на 2 порядка, росту интенсивности основной полосы СФЛ без изменения ее спектрального положения (рис. 1, вставка а, кривые 1–3). Однако, как видно из спектров стимуляции ФСВЛ (рис. 2), при отжиге в атмосфере азота и в вакууме не образуется заметной концентрации локальных уровней в запрещенной зоне микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, которые могут выступать в роли центров возбуждения АСЛ. Действительно, в спектре глубоких электронных состояний отмечалось значительное увеличение концентрации глубоких уровней, проявляющихся при энергии стимулирующих квантов от 1.10 до 2.00 эВ (рис. 2, кривые 1 и 2), только после отжига микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ в присутствии кислорода воздуха. В то

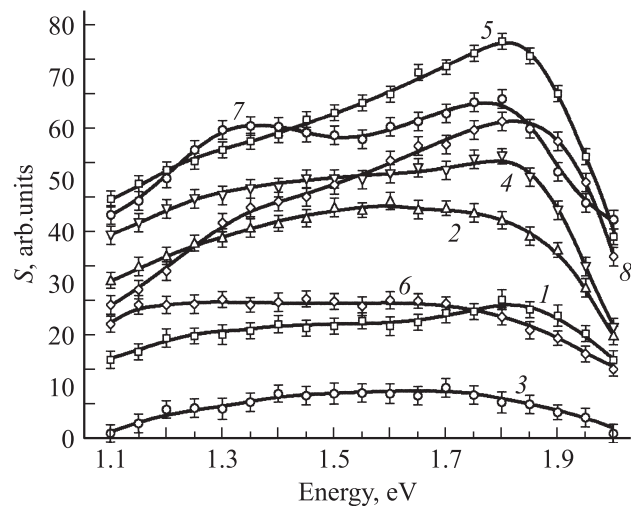
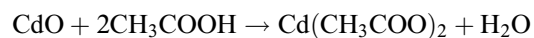
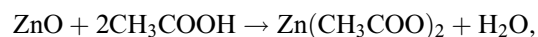


Рис. 2. Спектры стимуляции ФСВЛ микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ до (1) и после отжига в присутствии кислорода воздуха (2), азота (3) в течение 1 ч при температуре $800^\circ C$, после протравливания образца, отожженного на воздухе, в 20%-й уксусной кислоте в течение 24 (4), 240 (5), 480 ч (6), после обработки раствором $ZnCl_2(10^{-6}$ мол%) (7), после обработки раствором $CdCl_2(10^{-6}$ мол%) (8).

же время при отжиге в атмосфере азота концентрация глубоких электронных уровней оказалась ниже, чем для первоначального образца (рис. 2, кривая 3). Эти результаты подтверждают предположение о том, что наряду с улучшением люминесцентных характеристик микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ (рис. 1, вставка а, кривые 1 и 2) при их отжиге на воздухе возникают центры возбуждения АСЛ (рис. 1, кривые 1 и 1'). Эти центры, по-видимому, образуются в результате окисления поверхностных атомов цинка и кадмия при температурных отогревах.

Предположение о том, что на поверхности микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ возникают кластеры окислов цинка и кадмия, проверялось путем длительного протравливания отожженных в присутствии кислорода воздуха образцов, обладающих АСЛ, в 20%-й уксусной кислоте. Уксусная кислота, как известно, растворяет ZnO и в меньшей степени CdO в результате химических реакций



и инертна по отношению к микрокристаллам $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ [17]. Учитывая свойства оксидов цинка, кадмия и тот факт, что уксусная кислота является слабой, можно ожидать продолжительности процесса растворения часы и даже десятки часов. Поэтому такое протравливание образцов проводилось в широком временном интервале от 1 до 360 ч.

В первую очередь следует отметить, что подобные обработки микрокристаллов сильно влияли на параметры АСЛ только образцов, отожженных на воздухе

(рис. 1, кривые 3–5). При этом травление образцов в течение 24 ч приводило к существенному увеличению интенсивности АСЛ (рис. 1, кривая 3) без изменения спектрального положения полосы возбуждения. Увеличение времени обработки до 240 ч вызывало смещение максимума полосы возбуждения к 635 нм и увеличению ее интенсивности (рис. 1, кривая 4). Однако дальнейшее увеличение времени травления образцов в уксусной кислоте приводило к снижению эффективности возбуждения АСЛ (рис. 1, кривая 5). Следует заметить, что протравливание в уксусной кислоте неотожженных микрокристаллов, а также подвернутых отжигу в атмосфере азота или в вакууме не приводило к возникновению АСЛ.

Кроме того, оказалось, что воздействие уксусной кислотой на исследуемые образцы наряду с увеличением интенсивности АСЛ увеличивало концентрацию глубоких электронных состояний во всей спектральной области 1.10–2.00 эВ (рис. 2, кривые 4, 5). При больших временах травления, когда интенсивность АСЛ уменьшалась, также регистрировалось снижение концентрации глубоких электронных состояний (рис. 2, кривая б). Действительно, в спектре стимуляции ФСВЛ наблюдалось практически полное уничтожение центров, образовавшихся как при отжиге, так и при травлении в течение 24–240 ч.

Если предположить, что в процессе возбуждения АСЛ принимают участие глубокие электронные состояния с энергиями фотоионизации 1.70–2.00 эВ, то наблюдаемые изменения интенсивности в спектрах ее возбуждения могут быть объяснены изменением концентрации соответствующих центров, а изменение спектрального положения полосы возбуждения АСЛ является следствием влияния размерного эффекта на уровни соответствующих центров. Следует также заметить, что, поскольку квантовый выход СФЛ при травлении уксусной кислотой снижался (рис. 1, вставка а, кривые 4–6), реальная интенсивность АСЛ могла быть выше зарегистрированной.

Совокупность полученных данных с использованием протравливания исследуемых образцов уксусной кислотой является весомым доводом в пользу участия кластеров $(ZnO)_n$ и $(CdO)_n$ в возбуждении АСЛ. Элементный анализ, проведенный на электронном микроскопе JSM-6380 LV с приставкой INCA Energy 250, также подтверждает наличие в образцах кислородсодержащих объектов. При этом не исключается роль кластеров собственных металлов — Zn_n и Cd_n ($n = 1, 2, \dots$), так как такие кластеры также должны взаимодействовать с уксусной кислотой с образованием растворимой соли цинка и кадмия. Однако, несмотря на то что адсорбция на поверхности микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ атомов цинка, кадмия и малоатомных кластеров из растворов солей этих металлов приводила к увеличению концентрации ловушек в области 1.10–2.00 эВ (рис. 2, кривые 7, 8), АСЛ в данных образах не наблюдалась.

Установление механизма АСЛ для рассматриваемой ситуации предполагает однозначное решение задачи о

строении центров двухквантового возбуждения. Следует отметить, что нелинейность процесса возбуждения подтверждается измерениями зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждения I_{exc} . Эта зависимость при температурах как 77, так и 300 К для $\lambda = 660$ нм может быть аппроксимирована функцией вида $I^{\text{ASL}} = I_{\text{exc}}^\gamma$, где $\gamma \approx 1.30$ (рис. 1, вставка б). Кривые, приведенные на вставке б к рис. 1, кроме того, свидетельствуют о температурном тушении АСЛ, причем таким, что существует возможность исследовать это явление при комнатной температуре.

Наиболее вероятным механизмом возбуждения АСЛ в рассматриваемом случае является каскадный процесс двухквантового поглощения света через промежуточные глубокие уровни, обусловленные адсорбированными кластерами $(ZnO)_n$ или $(CdO)_n$ ($n = 1, 2, \dots$), расположенные вблизи середины запрещенной зоны микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$. Вместе с тем факт отсутствия АСЛ в образцах, где имеются глубокие ловушки, обусловленные адсорбированными атомами и малоатомными кластерами цинка и кадмия, позволяет предположить второй механизм возникновения АСЛ, если считать, что в результате отжига возникают гетероструктуры типа $CdO/Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$. Тогда при поглощении излучения в узкозонном полупроводнике образуются электронно-дырочные пары, которые в результате оже-рекомбинации отдают энергию свободному электрону или дырке с последующим переходом такого возбужденного носителя заряда в широкозонный полупроводник. Вероятность такого оже-процесса благодаря наличию гетерограницы сильно возрастает по сравнению с объемом однородного полупроводника, так как снимается запрет для внутризонных оптических переходов электронов или дырок при получении ими энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар [18]. Следует заметить, что ширина запрещенной зоны кристаллов CdO при температуре 100 К составляет $E_g = 1.06$ эВ [19]. Однако при уменьшении размеров кристаллов до нескольких нанометров ширина запрещенной зоны возрастает вплоть до 2.05 эВ [20], что находится в согласии с коротковолновым смещением спектров возбуждения АСЛ при протравливании микрокристаллов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, отожженных в присутствии кислорода воздуха.

4. Заключение

Таким образом, установлено, что в результате модификации поверхности микрокристаллов твердых растворов $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$, происходящей при отжиге в присутствии кислорода воздуха и дальнейшем протравливании в 20%-й уксусной кислоте, образуются центры антистоксовой люминесценции. Это свечение возникает в широком температурном интервале 77–300 К при возбуждении излучением с длинами волн 620–710 нм и плотностью $10^{15}–10^{16}$ квант/см² · с в полосе с максимумом

мом около 570 нм. Выдвинуто предположение о том, что центрами возбуждения антистоксовой люминесценции в данном случае являются кластеры окислов собственных металлов $(\text{ZnO})_n$ и $(\text{CdO})_n$. В зависимости от размера возникающих центров предложено два механизма возбуждения такого свечения. Это может происходить как в результате каскадных переходов, возникающих за счет образования в запрещенной зоне полупроводника глубоких уровней с энергией фотоионизации 1.7–1.95 эВ, так и в результате оже-рекомбинации, возникающей в гетероструктуре $\text{CdO}/\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-02-96312р-центр_а.

Список литературы

- [1] Ю.П. Чукова. *Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения* (М., Сов. радио, 1980).
- [2] L.W. Tutt, T.F. Boggess. *Progr. Quant. Electron.*, **17**, 299 (1993).
- [3] X. Wang, W.W. Yu, J. Zhang, J. Aldana, X. Peng, M. Xiao. *Phys. Rev. B*, **68**, 125 318 (2003).
- [4] V.Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma. *Phys. Rev. B*, **54** (7), 4696 (1996).
- [5] W. Chen, A.G. Joly, J.Z. Zhang. *Phys. Rev. B*, **64**, 041 202 (2001).
- [6] F.A. Driessen, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, S.K. Deb, P.R. Hageman, G.J. Bauhuis, L.J. Giling. *Phys. Rev. B*, **64**, R5263 (2001).
- [7] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. *ЖПС*, **7** (4), 498 (1967).
- [8] И.А. Акимов, А.В. Шапля. *ЖНиПФиК*, **43** (2), 364 (1968).
- [9] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, Д.И. Стаселько. *Опт. и спектр.*, **103** (3), 497 (2007).
- [10] R.E. Halsted, E.F. Apple, J.S. Prener. *Phys. Rev. Lett.*, **2** (10), 420 (1959).
- [11] S. Wang, C.C. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **12** (5), 193 (1968).
- [12] Т.П. Беликова, А.Н. Савченко, Э.А. Свириденков. *Изв. АН СССР*, **35** (7), 454 (1971).
- [13] R. Braunstein, N. Ockman. *Phys. Rev.*, **134** (2A), A499 (1964).
- [14] В.Л. Броуде, Н.Ф. Прокопюк, В.Б. Тимофеев и др. *ФТТ*, **11** (4), 1063 (1969).
- [15] E.F. Apple. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 120 (1969).
- [16] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников, М.С. Смирнов, В.Г. Ключев. *ПТЭ*, № 6, 119 (2004).
- [17] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник, под ред. Г.В. Самсонова (М., Металлургия, 1978).
- [18] Г.Г. Зегря, В.А. Харченко. *ЖЭТФ*, **101** (1), 327 (1992).
- [19] F.P. Koffyberg. *Phys. Rev. B*, **13** (10), 4470 (1976).
- [20] B.S. Zou, V.V. Volkov. *Chem. Mater.*, **11**, 3037 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Anti-Stokes luminescence of the $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ microcrystals subjected to annealing at presence of oxygen

O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, E.A. Kosyakova, A.N. Latyshev, V.G. Kluyev, A.B. Evlev, A.N. Utekhin, D.V. Aseeva

Voronezh State University, 394006 Russia, Voronezh

Abstract The nature of the centers of anti-Stokes luminescence in $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ microcrystals subjected to annealing at presence of atmospheric oxygen was investigated in the temperature range 77–300 K. The luminescence was excited by radiation with wavelengths 620–710 nm and flux density 10^{15} – 10^{16} quanta/cm² · s. It was shown, that the centers of two-quantum luminescence excitation were clusters of natural metals oxides $(\text{ZnO})_n$ and $(\text{CdO})_n$ which have energy levels with optical depth 1.70–1.95 eV below the conduction band edge of $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$.