

ЭФФЕКТ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫСВЕЧЕННОЙ СВЕТОСУММЫ ВСПЫШКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

П. В. Новиков, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, Д. А. Минаков, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет

Используя метод фотостимулированной вспышки люминесценции, наблюдаемой после затухания стационарного свечения, в монокристалле ZnS исследован механизм уменьшения светосумм, высвечиваемых с глубоких электронных ловушек. Получен ряд свидетельств о том, что наиболее вероятным каналом релаксации светосумм вспышки является уменьшение концентрации ионизированных центров свечения за счет рекомбинации на них электронов, освобождаемых с электронных ловушек глубиной 0.12 эВ. При этом рекомбинация электронов, локализованных на уровнях вспышки с дырками, освобождаемыми с мелких ловушек, также имеет место.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вспышка люминесценции, светосумма, сульфид цинка.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой практический и фундаментальный интерес проявляется к исследованиям атомов, малоатомных и нанокластеров, адсорбированных на поверхности кристаллов полупроводников, а также процессов с их участием, происходящих под действием света [1—3]. Это обусловлено тем, что наличие примесных поверхностных центров оказывает существенное влияние на свойства таких гетерогенных систем в целом, что определяет их применение в оптоэлектронике, фотокатализе, нанофотонике и т. п. [4—8]. При этом наряду с возможностью химического синтеза наноразмерных примесных центров, обсуждается возможность сборки на поверхности кристаллов кластеров определенной дисперсности, из отдельных адатомов, за счет их фотостимулированной диффузии [9, 10]. При этом фотодиффузия адатомов может возникать как в результате непосредственного оптического возбуждения внутриатомных переходов [9], так и в результате последовательной перезарядки адатомов и ионов, происходящей при захвате неравновесных носителей заряда, возникающих при фотовозбуждении кристалла [10]. Последний случай выгодно отличается возможностью контроля стадий фотостимулированной сборки кластеров с помощью фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [10—13]. Такие работы проводятся для монокристаллов AgCl и ZnS [10]. Дело в том, что методом ФСВЛ удает-

ся исследовать глубокие электронные состояния, возникающие при адсорбции центров атомно-молекулярной дисперсности на поверхности люминесцирующих кристаллов с концентрационной чувствительностью, достигающей миллионных долей монослоя [11—13]. Однако на пути применения этого метода имеются особенности, которые требуется учитывать. В частности, известно, что светосумма ФСВЛ, наблюдаемой после затухания стационарного свечения определяется концентрацией электронов, локализованных на соответствующих глубоких электронных ловушках определенного сорта, и зависит от условий ее измерения. Так светосумма ФСВЛ для цинкосульфидных люминофоров, равно как и для галогенидов серебра уменьшается при увеличении времени темнового интервала между фотовозбуждением кристалла и стимуляцией вспышки [14—20]. Поэтому возникает необходимость учета этого эффекта при получении спектров фотоионизации глубоких ловушек, обусловленных адатомами и малоатомными кластерами. Для кристаллов AgCl природа релаксации известна и связывается с безызлучательной рекомбинацией электронов, локализованных на уровнях вспышки с освобождаемыми с мелких ловушек в валентную зону дырками [20]. Это, в свою очередь, является косвенным свидетельством в пользу фотодиффузии адатомов и ионов за счет их последовательной перезарядки. Данная работа посвящена рассмотрению эффекта релаксации светосумм ФСВЛ в монокристалле ZnS с адсорбированными атомами и малоатомными кластерами серебра.

© Новиков П. В., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Минаков Д. А., Смирнов М. С., 2008

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным способом рассмотрения эффекта релаксации являлось исследование зависимости высвеченной светосуммы ФСВЛ, S , от времени темнового интервала. ФСВЛ наблюдалась при облучении длинноволновым светом люминесцирующих кристаллов после затухания стационарной люминесценции. Она обусловлена тем, что после прекращения ультрафиолетового (УФ) возбуждения, кристалл остается еще в возбужденном состоянии, и часть электронов локализована на глубоких ловушках, а эквивалентная часть дырок, в случае механизма Шена—Класенса оказывается на центрах свечения. Тогда стимуляция кристалла светом с энергией, необходимой для фотоионизации глубоких ловушек, приводит к освобождению электронов и их последующей рекомбинации с дырками, локализованными на центрах свечения, т. е. происходит ФСВЛ. Величиной, характеризующей вспышку люминесценции является полная высвеченная светосумма S , пропорциональная концентрации зарядов, освобожденных с глубоких центров локализации [11]. Выяснение причин убывания S с ростом времени темнового интервала и является предметом данной работы.

Измерения ФСВЛ проводились с помощью автоматического спектрального комплекса, созданного на базе дифракционного монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Образец размещался в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-7} мм рт. ст. и охлаждался до температуры 77 К. Стационарная фотолюминесценция возбуждалась излучением ртутной лампы ДРК-120 с $\lambda = 365$ нм и потоком 10^{15} квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Стимуляция ФСВЛ осуществлялась излучением лампы СИ-400, прошедшим через монохроматор УМ-2 ($\sim 5 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$). Кроме того, в экспериментах осуществлялась дополнительная подсветка инфракрасным (ИК) излучением в диапазоне 0,1—0,4 эВ, создаваемая нихромовой нитью накала, которая размещалась в вакуумном оптическом криостате за светофильтром из монокристалла узкозонного полупроводника. Плотность потока ИК излучения источника составляла 10^{18} квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Использование такой подсветки позволяло освобождать мелкие ловушки и, следовательно, влиять на кинетику уменьшения S [20].

Исследования проводились на неактивированных примесью монокристаллах ZnS, а также на монокристаллах ZnS, обработанных в растворе AgNO $_3$, в концентрации 10^{-6} моль AgNO $_3$ /моль ZnS. ФСВЛ регистрировалась в зеленой полосе свечения с максимумом 520 нм. Рекомбинация в это полосе происходит по механизму Шена—Класенса [21]. Обработка AgNO $_3$ приводила к тому, что наиболее заметно увеличивалась концентрация глубоких ловушек с энергией фотоионизации 1.80—2.00 эВ. Поэтому эффект темновой релаксации S исследовался для ловушек, обусловленных объемными дефектами кристалла с энергиями фотоионизации 1.00—1.10 эВ, а также адсорбированными серебряными центрами — 1.80—2.00 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости S и амплитуды (S_0) ФСВЛ от времени темновой паузы для энергий стимуляции 1,00 и 1,90 эВ. (кр. 1, 2 и 3, 4, соответственно). В первую очередь следует отметить, что для разных энергий стимуляции эти зависимости различаются. Большей скоростью обладает кинетика релаксации S , для энергии стимуляции 1.90 эВ (кр. 2 и 4), а меньшей — 1.00 эВ (кр. 1 и 3). При этом максимальная скорость уменьшения S наблюдается в первые секунды стимуляции. Это проявляется в более резком снижении S_0 , по срав-

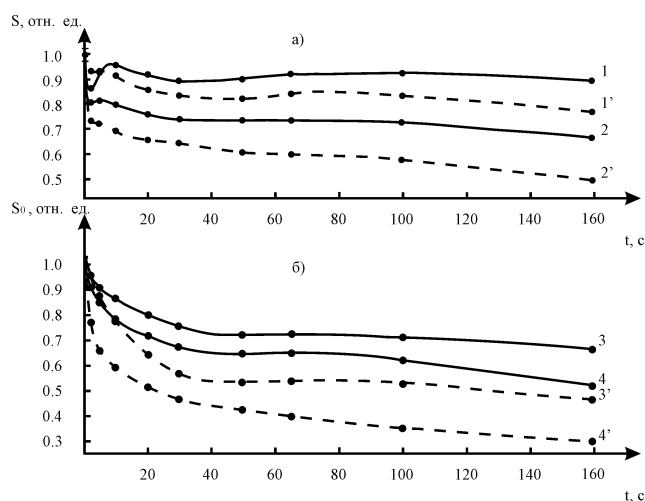


Рис. 1. Изменение высвеченной светосуммы ФСВЛ (а) и амплитуды высвеченной светосуммы (б) монокристалла ZnS в зависимости от времени темновой паузы при 77 К для энергий стимуляции 1.00 эВ (кр. 1, 3) и 1.90 эВ (кр. 2, 4). Сплошные линии — в отсутствие ИК подсветки, пунктирные — при включенной дополнительной ИК подсветке

нению с аналогичными зависимостями для S. Кроме того, в начальных участках, соответствующих временам темнового интервала 0—20 с, поведение кривых релаксации для энергий стимуляции 1.00 и 1.90 эВ различно, а при больших временах эти кривые испытывают качественно одинаковые изменения. Наиболее четко эти различия наблюдаются для амплитуд ФСВЛ (рис. 1, кр. 3 и 4). Этот факт свидетельствует о том, что по меньшей мере, часть рекомбинационных процессов, определяющих эффект релаксации S в рассматриваемых образцах ZnS, идет с участием глубоких электронных состояний, в частности, имеющих энергии фотоионизации 1.00 и 1.90 эВ.

Следует также отметить, что для большинства зависимостей в области значений времени темнового интервала, составляющих 5—15 и 60—80 с, наблюдаются особенности, которые явно, в отличие от монокристаллов AgCl, демонстрируют эффект перелокализации за время темновой паузы электронов с мелких ловушек на глубокие.

Дополнительная подсветка ИК излучением с энергией 0.1—0.4 эВ во время темновой паузы приводит к существенному увеличению скорости спада, как S, так и S₀ для обоих значений энергий стимуляции (рис. 1, кр. 1'—4', соответственно). При этом наблюдаемые без под-

светки особенности в виде незначительных максимумов в области 5—20 с сглаживаются, что подтверждает предположение об их связи с перелокализацией как электронов, так и дырок с мелких уровней захвата. Наряду с этим можно сделать вывод о том, что увеличение скорости релаксации под действием ИК излучения связано с освобождением электронов или дырок с мелких уровней и последующей их рекомбинацией с локализованными носителями соответствующего знака, а не с туннельной рекомбинацией с глубоких уровней непосредственно на центры люминесценции. Для того, чтобы выделить вклад в эффект релаксации S процесса рекомбинации электронов, освобождаемых во время темновой паузы с мелких электронных ловушек с дырками, локализованными на центрах люминесценции, анализировались светосуммы по затуханию при наличии дополнительной ИК подсветки и в ее отсутствие. Эти эксперименты показали, что светосумма по затуханию во время темновой паузы при включенной дополнительной ИК подсветке существенно превышает ее значение при отсутствии подсветки (рис. 2, вр. 1). Кроме того, оба этих значения в 2.5—3.0 раза превышают значения S, измеряемые при стимуляции 1.00 и 1.90 эВ. Эти зависимости свидетельствуют о том, что в темноте освобождаются мелкие ловушки как донорного так и акцепторного типов. Появление свободных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне открывает процесс излучательной рекомбинации на центрах люминесценции. Кроме того, зависимости, приведенные на врезке 1 рис. 2 указывают на то, что наряду с высвечиванием светосумм по затуханию происходит дозаполнение центров люминесценции дырками и глубоких ловушек электронами. Это подтверждается видом кинетики затухания стационарной фотолюминесценции (СФЛ) и ФСВЛ, стимулируемой квантами 1.00 эВ, приведенной на рис. 2.

Увеличение температуры измерений приводит к воздействию на величину S, аналогичному дополнительной ИК подсветке. На вр. 2 к рис. 2 представлено изменение S в зависимости от температуры при фиксированном времени темновой паузы (40 с). Видно, что при температуре вплоть до 130 К наблюдается монотонное уменьшение высвеченной светосуммы S. Следует отметить, что эта температурная область соответствует пику термовысвечивания, имеющемуся

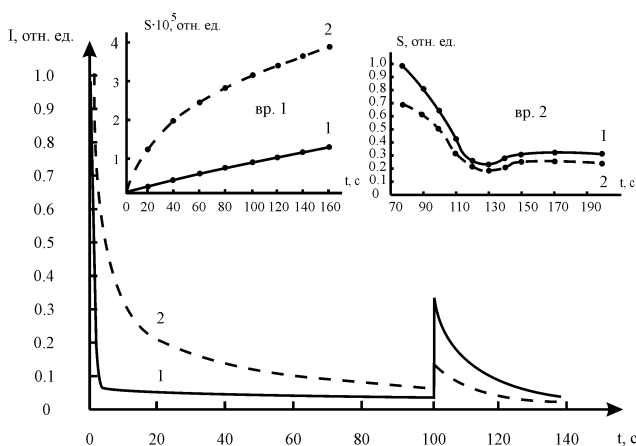


Рис. 2. Кинетика затухания стационарной фотолюминесценции и ФСВЛ, стимулируемой квантами 1.00 эВ для монокристалла ZnS при 77 К. На врезке 1: светосуммы по затуханию для монокристалла ZnS при 77 К для энергии стимуляции 1.00 эВ. На врезке 2: изменение высвеченной светосуммы монокристалла ZnS для энергии стимуляции 1.00 эВ в зависимости от температуры. Сплошные линии — в отсутствие ИК подсветке, пунктирные — при включенной дополнительной ИК подсветке

в самоактивированных кристаллах ZnS. Этот пик приписывается донорной ловушке с глубиной 0,12 эВ под дном зоны проводимости [22].

Таким образом, воздействие излучения с энергией в интервале 0,1—0,4 эВ и увеличение температуры приводит, с одной стороны, к освобождению мелких электронных уровней и, с другой стороны, ускоряют процесс релаксации S. При этом температурная область минимума высвеченной светосуммы S совпадает с областью пика термовысвечивания, соответствующего мелким электронным ловушкам с термической глубиной 0,12 эВ. Это подтверждает существенный вклад в эффект релаксации S процесса освобождения электронов с мелких ловушек и снижение концентрации ионизированных центров люминесценции. В то же время факт различной скорости спада S для разных энергий стимуляции и подтверждение дозаполнения центров люминесценции дырками, освобождаемыми с мелких ловушек, указывает на то, что еще одним процессом определяющим эффект темновой релаксации S, является рекомбинация дырок с электронами, локализованными на уровнях вспышки. Отсутствие при этом излучения в области энергий, соответствующих таким переходам для уровней вспышки с энергиями фотоионизации 1,90 эВ, указывает на безызлучательный характер этой рекомбинации. Эти результаты хорошо коррелируют с данными работы [16], полученных для цинкосульфидных фосфоров, активированных медью и серебром, которые также объясняются наличием безызлучательной рекомбинации захваченных глубокими ловушками электронов со свободными дырками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что существенное влияние на релаксацию высвеченных светосумм вспышки люминесценции в монокристаллах ZnS оказывает процесс уменьшения концентрации ионизированных центров свечения за счет рекомбинации электронов, освобождаемых с мелких ловушек за время темновой паузы. Вместе с тем, все обнаруженные особенности становятся понятными только при учете вклада в эффект релаксации S процесса рекомбинации электронов на уровнях вспышки со свободными дырками. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов, осно-

ванных на исследовании фотостимулированной вспышки люминесценции в монокристаллах сульфида цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nedermeyer H.* Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces / H. Nedermeyer // Rep. Prog. Phys. — 1996. — Vol. 59. — P. 701—769.
2. *Ebert Ph.* Nano-scale properties of defects in compound semiconductor surfaces / Ph. Ebert // Surf. Sc. Rep. — 1999. — Vol. 33. — P. 121—303.
3. *Binns C.* Nanoclusters deposited on the surfaces / C. Binns // Surf. Sc. Rep. — 2001. — Vol. 44. — P. 1—49.
4. *Wakayama Y.* Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale / Y. Wakayama, Sh. Tanaka // Surf. Sc. — 1999. — Vol. 420, № 2/3. — P. 190—199.
5. *Zhdanov V. P.* Relaxation of plasmons in nm-sized metal particles located on or embedded in an amorphous semiconductor / V. P. Zhdanov, C. Hägglund, B. Kasemo // Surf. Sci. — 2005. — Vol. 599, № 1/3. — P. L372—L375.
6. Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles / J. Liqiang [et al] // J. Mol. Catal. A: Chem. — 2006. — Vol. 244, № 1/2. — P. 193—200.
7. Near field properties in the vicinity of gold nanoparticles placed on various substrates for precise nanostructuring / N. Nedyalkov [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. Vol. 39. — P. 5037—5042.
8. *Jones P. M.* Photo-reduction of silver salts on highly heterogeneous lead zirconate titanate / P. M. Jones, S. Dunn // Nanonotech. — 2007. — № 18. — P. 185702—185708.
9. Фотовозуждение и фоторегистрация атомных движений на поверхности твердых тел / Т. А. Вартамян [и др.] // Опт. журн. — 2006. — Т. 76, № 6. — С. 30—39.
10. Фотостимулированное формирование малоатомных кластеров серебра заданной дисперсности на поверхности монокристаллов AgCl и ZnS / А. Н. Латышев [и др.] // Российск. нанотехнол. — 2007. — Т. 2, № 11/12. — С. 75—78.
11. Метод определения спектров ионизации монодисперсных адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров благородных металлов / А. Н. Латышев [и др.] // Приб. техн. экспер. — 2004. — № 6. — С. 119—124.
12. Спектры фотоионизации адсорбированных на поверхности монокристалла ZnS атомов серебра / А. Н. Латышев [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2006. — Т. 73, № 3. — С. 335—339.
13. Спектры фотоионизации адсорбированных на поверхности монокристалла ZnS димеров сереб-

ра / А. Н. Латышев [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2007. — Т. 74, № 4. — С. 545—547.

14. Толстой Н. А. Вспышечное разгорание люминесценции. 1. Фосфоры ZnS–Ni. Часть I / Н. А. Толстой, А. М. Ткачук, Н. И. Ткачук // Опт. и спектр. — 1957. — Т. 2, № 2. — С. 759—769.

15. Kallmann H. Energy storage in ZnS and ZnCdS phosphors / H. Kallmann, E. Sucov // Phys. Rev. — 1958. — Vol. 109, № 5. — P. 1473—1478.

16. Shionoya S. Behavior of excited electrons and holes in zinc sulfide phosphors / S. Shionoya, H. P. Kallmann, V. Kramer // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 121, № 6. — P. 1607—1619.

17. Вспышечное разгорание люминесценции. II Фосфоры ZnS–Co и ZnS–Ag, Co / Н. А. Толстой [и др.] // Опт. и спектр. — 1961. — Т. 10, № 2. — С. 177—181.

18. Винокуров Л. А. // Роль высвечивающего действия возбуждающего света в кинетике люминесценции кристаллофосфора ZnS–Cu /

Л. А. Винокуров, М. В. Фок // Опт. и спектр. — 1961. — Т. 10, № 2. — С. 225—231.

19. Ребане К.-С. К. Стимуляции фосфоров ZnS при низких температурах / К.-С. К. Ребане, В. И. Рутас // Журн. прикл. спектр. — 1967. — Т. 3, № 5. — С. 637—639.

20. Механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда, локализованных на глубоких ловушках в хлористом серебре / А. Н. Латышев [и др.] // Журн. приклад. спектр. — 2005. — Т. 72, № 2. — С. 213—217.

21. Вознесенская Т. И. О природе красной люминесценции в фосфорах ZnS–Cu / Т. И. Вознесенская, В. М. Фок // Опт. и спектр. — 1965. — Т. 18, № 4. — С. 656—659.

22. Тимофеев Ю. П. О природе центра свечения полосы с максимумом 2.66 эВ, входящей в состав голубого излучения самоактивированного ZnS / Ю. П. Тимофеев, В. Ф. Туницкая, Т. Ф. Филина // Журн. прикл. спектр. — 1973. — Т. 19, № 3. — С. 469—474.