

А. АИДЛА

О ПРИЧИНАХ РАЗЛИЧИЯ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ОПТИЧЕСКОЙ ВСПЫШКИ И ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Исследованы спектры фотолюминесценции, оптической вспышки и термовысвечивания, а также температурная зависимость спектров оптической вспышки и инфракрасное тушение люминесценции монокристаллов сульфида кадмия. Наблюдавшиеся различия в спектрах фотолюминесценции, оптической вспышки и термовысвечивания одного и того же кристалла объясняются термическими, поверхностными и инфракрасными эффектами. Обсуждается механизм рекомбинации носителей заряда при оптической вспышке и термовысвечивании.

Введение

Для выяснения механизма оптической вспышки (ОВ) и термовысвечивания (ТВ) важно знать, какие электронные переходы приводят к возникновению свечения. Весьма полезную информацию дает сравнение спектров ОВ и ТВ со спектром фотолюминесценции (ФЛ). В случае совпадения этих спектров можно считать, что ОВ и ТВ связаны с теми же переходами, что и стационарная ФЛ. В работах М. Шейнкмана с сотрудниками [1, 2] установлено, что зеленая, оранжевая, красная и инфракрасная (1,03—1,06 мкм) полосы ФЛ в монокристаллах сульфида кадмия обусловлены захватом свободного электрона на соответствующие центры рекомбинации. Сравнение спектров ФЛ, ОВ и ТВ кристаллов сульфида кадмия показало, что они часто отличаются друг от друга [3, 4]. В [5-7] изучены различия этих спектров у преднамеренно неактивированных кристаллов с зеленой полосой люминесценции, а в [8] у активированных медью и хлором кристаллов. Было заключено, что свечение в случае ОВ, ТВ и ФЛ этих кристаллов обусловлено рекомбинацией свободного электрона с локализовавшейся на центре свечения дыркой.

В данной работе исследованы и обсуждены спектры кристаллов сульфида кадмия с полосами люминесценции в оранжевой области спектра.

Методика и экспериментальные результаты

Исследованы монокристаллы сульфида кадмия, выращенные из паровой фазы методом возгонки в потоке аргона [3]. Кристаллы в тексте обозначены номерами выращенных партий, из которых они отобраны. Подробно исследованы монокристаллы, люминесцентные свойства которых наиболее характерны для данной партии. Спектры люминесценции снимались обычным методом.

Спектры ОВ и ТВ снимались путем неоднократного воспроизведения этих явлений и регистрации интенсивности возникающего свечения через монохроматор, настроенный на ту или иную длину волны. При измерении спектров ОВ использовалась система затворов, автоматически воспроизводящая процессы возбуждения и инфракрасной (ИК) сти-

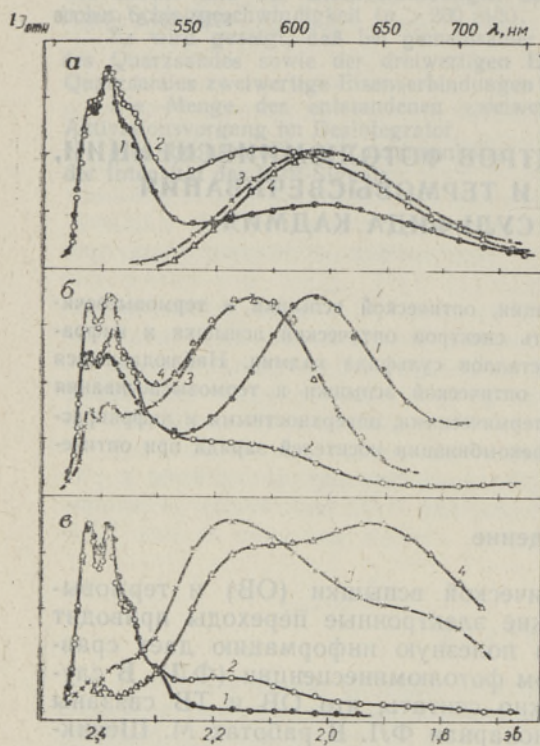


Рис. 1. 1 — спектры излучения кристаллов сульфида кадмия при возбуждении ртутной линией 365 нм с естественной поверхности; 2 — с поверхности, полученной путем раскола; 3 — спектры ОВ; 4 — спектры излучения при возбуждении красным светом с $\lambda \geq 700$ нм; 4' — при возбуждении светом вблизи края собственного поглощения.

Температура 77° К. а — кристалл 243-2; б — 225-2; в — 214-1.

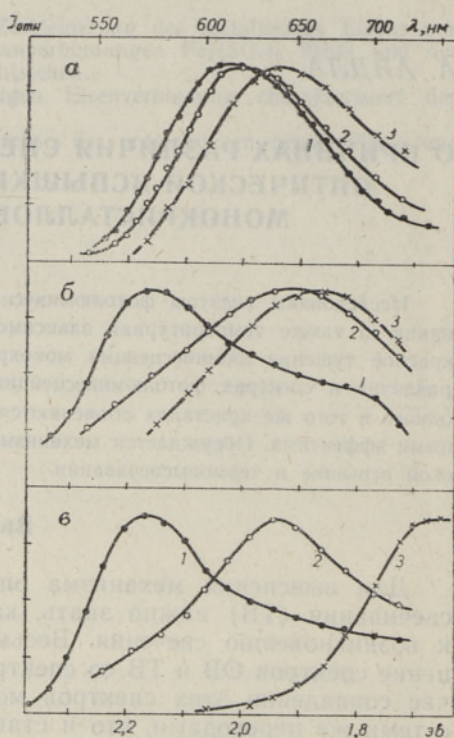


Рис. 2. 1 — спектры ОВ при 77° К; 2 — при 90° К; 3 — спектры ТВ. а — кристалл 243-2; б — 214-1; в — 246-2.

муляции. При исследовании температурной зависимости ОВ использовались кратковременные (1/100 сек) импульсы ИК света. Источником ИК света служила лампа накаливания со светофильтрами (КС-19, ИКС-3 или монокристалл Si).

На рис. 1 приведены спектры излучения с естественной поверхности кристалла и с поверхности, полученной путем раскола того же кристалла, при возбуждении собственным светом (ртутная линия 365 нм) и слабопоглощающим светом (красный с $\lambda \geq 700$ нм), а также спектры ОВ. Люминесценция кристалла 214 красным светом не возбуждается и поэтому он возбуждался светом, соответствующим краю собственного поглощения ($\lambda = 500$ нм). При собственном возбуждении у всех кристаллов интенсивность люминесценции в оранжевой области спектра с поверхности, полученной путем раскола кристалла, превышает интенсивность люминесценции в той же полосе с естественной поверхности кристалла (возбуждение поддерживалось постоянным). Именно

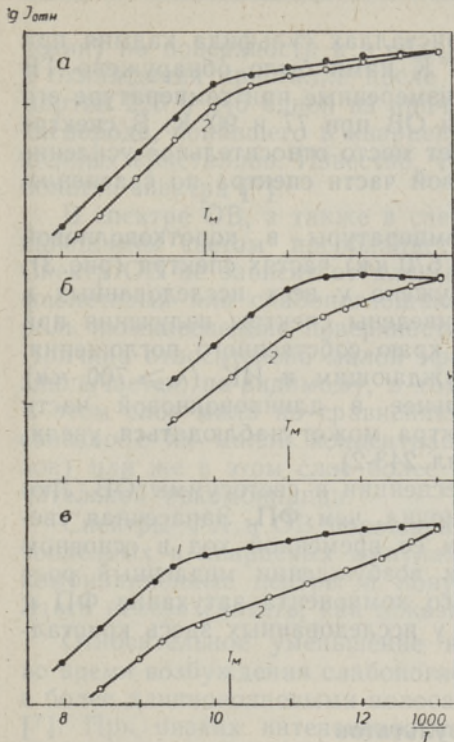


Рис. 3. 1 — зависимость ОВ от температуры в длинноволновой области спектра ОВ; 2 — в коротковолновой области. а — кристалл 243-2; б — 214-1; в — 246-2. T_M — температура максимума ТВ.

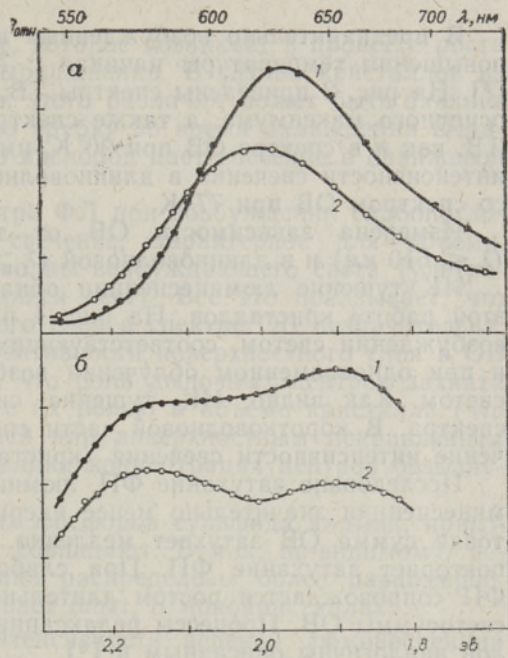


Рис. 4. 1 — спектры излучения при возбуждении светом, соответствующим краю собственного поглощения; 2 — спектры, соответствующие одновременному облучению возбуждающим и ИК светом. а — кристалл 243-2; б — 214-1.

свечение этой спектральной области преобладает в спектрах излучения при возбуждении слабопоглощающимся светом и ОВ (см. рис. 1). Отметим, что на рисунке спектры нормированы по отношению к максимальной полосе в спектре излучения. В зеленой полосе интенсивность люминесценции не изменялась у кристаллов 243-2 и 214-1, но увеличивалась у кристалла 225-2. При сравнении спектров излучения кристалла 225-2 (кривые 1 и 2, рис. 1, б) следует учесть, что масштаб кривой 2 по оси ординат в 8 раз меньше масштаба кривой 1.

Исследования показали, что при более равномерном возбуждении спектры излучения (кривые 4 и 4') кристалла с естественной поверхности и поверхности, полученной путем раскола, одинаковы. Спектры ОВ не зависят от длины волны возбуждающего света и также одинаковы для обеих поверхностей. Спектры ОВ и антистоксовой люминесценции хорошо совпадают.

Подчеркнем, что в этой работе рассматриваются кристаллы, у которых спектры ОВ и люминесценции в оранжевой области спектра различаются. Встречаются, однако, кристаллы с совпадающими спектрами (например, 212-2).

Исследованы спектры излучения и ОВ у порошковых фосфоров сульфида кадмия, изготовленных легированием особолистого порошкообразного сульфида кадмия серебром и хлором. Они имели интенсивную оранжевую полосу свечения (620—630 нм), характерную для серебра. Спектры излучения и ОВ у этих фосфоров хорошо совпадали.

В предварительно возбужденных кристаллах сульфида кадмия при повышении температуры начиная с 77°K нами было обнаружено ТВ [3]. На рис. 2 приведены спектры ТВ, измеренные при температуре его основного максимума, а также спектры ОВ при 77 и 90°K . В спектре ТВ, как и в спектре ОВ при 90°K , имеет место относительное усиление интенсивности свечения в длинноволновой части спектра по сравнению со спектром ОВ при 77°K .

Измерена зависимость ОВ от температуры в коротковолновой ($\lambda \leq 610\text{ нм}$) и в длинноволновой ($\lambda \geq 670\text{ нм}$) частях спектра (рис. 3).

ИК тушение люминесценции обнаружено у всех исследованных в этой работе кристаллов. На рис. 4 приведены спектры излучения при возбуждении светом, соответствующим краю собственного поглощения, и при одновременном облучении возбуждающим и ИК ($\lambda \geq 700\text{ нм}$) светом. Как видно, ИК тушение сильнее в длинноволновой части спектра. В коротковолновой части спектра может наблюдаться увеличение интенсивности свечения (кристалл 243-2).

Исследовано затухание ФП, люминесценции и светосуммы ОВ. Люминесценция значительно менее инерционна, чем ФП. Запасенная световая сумма ОВ затухает медленно, и ее временной ход в основном повторяет затухание ФП. При слабом возбуждении медленный рост ФП сопровождается ростом длительного компонента затухания ФП и светосуммы ОВ. Процессы релаксации у исследованных здесь кристаллов аналогичны описанным в [6].

Обсуждение результатов

В кристаллах с преимущественно зеленым краевым излучением ОВ сопровождается тушением неравновесной проводимости [5]. Совпадение спектров ИК тушения ФП и стимуляции ОВ, уменьшение светосуммы ОВ во время затухания ФП, медленный рост длительного компонента затухания ФП и светосуммы ОВ при слабом возбуждении убедительно свидетельствуют о том, что ОВ краевого излучения связана с освобождением дырок с центров захвата [5, 6]. Такие же эффекты наблюдались нами в кристаллах с красной и ИК ($\lambda_M = 1,05\text{ мкм}$) полосами люминесценции [8] и в исследованных здесь кристаллах с оранжевыми полосами люминесценции. Естественно, что дырочные центры захвата должны играть существенную роль и в этих кристаллах.

ТВ исследованных кристаллов связано, по-видимому, с термическим освобождением дырок с центров захвата. В пользу этой точки зрения говорит тот факт, что в интервале температур ТВ мы наблюдали температурное тушение запасенной кристаллами световой суммы ОВ (см. рис. 3). С другой стороны, облучение предварительно возбужденных кристаллов ИК светом приводило к исчезновению ТВ.

Ультрафиолетовый свет поглощается в тонком приповерхностном слое. Более глубокие участки кристалла возбуждаются за счет реабсорбции люминесцентного излучения (возбужденного на поверхности) и диффузии носителей тока с поверхности. В свечении при возбуждении собственным светом преобладает излучение поверхностного слоя кристалла. Слабопоглощающийся свет создает значительно более равномерное возбуждение по всему кристаллу, и в свечении, по-видимому, становится преобладающим излучение объема. Излучение с расклойтой поверхности также характеризует лучше люминесцентные свойства объема кристалла (см. рис. 1). Различие в спектрах люминесценции объема и поверхностного слоя кристалла, по-видимому, обусловлено разным соотношением между центрами рекомбинации (в том числе и центрами све-

чения) на поверхности и в объеме, которое возникает в процессе роста и охлаждения кристалла после выращивания. В случае кристаллов из партии 225 и 246 одной из причин этого различия может быть влияние кислорода, попавшего в кварцевую трубку во время охлаждения выращенных кристаллов. Известно, что кислород дает свечение в оранжевой области спектра [9].

В спектре ОВ, а также в спектре ФЛ при возбуждении слабопоглощающимся светом преобладает свечение, характерное для объема. Спектр ОВ не зависит от длины волны возбуждающего света (ультрафиолетовый или слабопоглощающийся свет). Все это показывает, что роль люминесценции поверхностного слоя в спектре ОВ незначительна. Причина относительно малой эффективности поверхностного слоя в ОВ заключается, по-видимому, в том, что роль дырочных центров захвата в этом слое мала по сравнению с их ролью в объеме кристалла (что связано с их малой концентрацией или поверхностным искривлением зон) или же в этом слое более велика концентрация центров безызлучательной рекомбинации.

Спектры ФЛ и ОВ порошковых фосфоров сульфида кадмия, приготовленных в кварцевых ампулах, совпадают. В них, по-видимому, рекомбинационные центры и ловушки распределены более равномерно. Этого нельзя сказать, как показывает опыт, о монокристаллах.

Относительное уменьшение интенсивности зеленой люминесценции во время возбуждения слабопоглощающимся светом и ОВ по сравнению с более длинноволновыми полосами связано с температурным тушением [7]. При низких интенсивностях возбуждающего света (возбуждение вблизи края собственного поглощения при 77° К) зеленое краевое излучение пропорционально интенсивности возбуждающего света в степени $\alpha > 1$, т. е. имеет место температурное тушение этого излучения. В более длинноволновых полосах люминесценция пропорциональна интенсивности возбуждающего света в степени $\alpha = 1$. ОВ соответствует низким интенсивностям возбуждения и поэтому в ее спектре зеленое излучение слабо.

Сравнение спектров ОВ, измеренных при 77° К, и ТВ показывает, что в спектрах ТВ имеется относительное увеличение интенсивности в длинноволновой части спектра излучения (рис. 2). С повышением температуры у сульфида кадмия наблюдается обусловленное температурным тушением уменьшение интенсивности свечения в коротковолновых полосах излучения [10]. Спектр ТВ измерен при температуре основного максимума ТВ и одной причиной различия спектров ТВ и ОВ может являться их температурная зависимость. С повышением температуры уменьшается интенсивность ОВ во всех полосах (рис. 3), что связано с термическим опустошением дырочных центров захвата. Более сильное уменьшение интенсивности в коротковолновых полосах, по-видимому, обусловлено температурным тушением свечения. Из рис. 2 и 3 видно, что с повышением температуры уменьшается относительная интенсивность в коротковолновой части спектра ОВ и различие между спектрами ТВ и ОВ уменьшается. Это обстоятельство не учитывалось нами в [3] при сравнении спектров ОВ и ТВ.

Второй причиной различия спектров ОВ и ТВ (а также ОВ и излучения) может являться ИК тушение люминесценции, которое, как видно из рис. 4, сильнее в длинноволновых полосах. Увеличение интенсивности свечения в коротковолновой части спектра при облучении ИК светом связано, возможно, с тем, что ИК свет способствует уменьшению концентрации дырок, захваченных на длинноволновых центрах свечения, и их переходу на коротковолновые центры.

В заключение можно сказать, что большие различия в спектрах излучения, ОВ и ТВ одного и того же кристалла сульфида кадмия обусловлены не разными механизмами свечения, а термическими, ИК и поверхностными эффектами. Свечение при ОВ и ТВ, как и в случае стационарной ФЛ, обусловлено, по-видимому, рекомбинацией свобод-ного электрона с захваченной на центре свечения дыркой.

Автор выражает искреннюю благодарность Я. Кирсу за ценные замечания при обсуждении результатов, Р. Касък и А. Рууту за выращивание монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шейнкман М. К., Ермолович И. Б., Беленький Г. Л., ФТТ, 10, 2628 (1968).
2. Ермолович И. Б., Любченко А. В., Шейнкман М. К., ФТП, 2, 1639 (1968).
3. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, 354 (1966).
4. Айдла А. К., Кирс Я. Я., Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 246 (1969).
5. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 406 (1968).
6. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 297 (1969).
7. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 479 (1970).
8. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 482 (1970).
9. Власенко Н. А., Витриховский Н. И., Денисова З. Л., Павленко В. Ф., Опт. и спектр., 21, 466 (1966).
10. Link R., Seiwert R., Z. physik. Chem., 212, H. 5/6, 295 (1959).

*Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
17/XII 1970

A. AIDLA

KAADMIIUMSULFIIDI MONOKRISTALLIDE FOTOLUMINESTSENTSI, OPTILISE SÄHVATUSE JA TERMOSTIMULEERITUD LUMINESTSENTSI SPEKTRITE ERINEVUSE PÕHJUSTEST

Uhe ja sama kristalli fotoluminestsentsi, optilise sähvatusе ja termostimuleeritud luminestsentsi spektrite erinevusi seletatakse termiliste, pinna- ja infrapunaste nähtustega. Vaadeldakse laengukandjate rekombinatsioonimehhanismi optilise sähvatusе ja termostimuleeritud luminestsentsi ajal.

A. AIDLA

ON REASONS OF THE DIFFERENCE BETWEEN PHOTOLUMINESCENCE, INFRARED AND THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE SPECTRA OF CADMIUM SULPHIDE SINGLE CRYSTALS

Photoluminescence, infrared and thermally stimulated luminescence spectra, as well infrared quenching of luminescence and temperature dependence on infrared stimulated luminescence spectra of cadmium sulphide single crystals have been investigated. The observed differences between photoluminescence, infrared and thermally stimulated luminescence spectra of the same crystal are explained by thermal, surface and infrared effects. Recombination mechanism of charge carriers during infrared and thermally stimulated luminescence is discussed.