

06:07:09

Модель переноса заряда в формировании свечения нанокристаллического люминофора ZnS : Mn

© М.Б. Веретельник, О.А. Коротченко, В.В. Курилюк,
А.Б. Надточий

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина
E-mail: 90misha90@i.ua, kuryluk@univ.kiev.ua

Поступило в Редакцию 22 января 2013 г.

Экспериментально зарегистрированы временные зависимости затухания фотолюминесценции для порошкового люминофора, состоящего из наночастиц ZnS, легированных Mn, в микро- и миллисекундном диапазоне. Показано, что экспериментальные кривые затухания не могут быть корректно описаны в рамках существующих моделей. Предложена простая модель для описания кинетики затухания фотолюминесценции с участием Mn-центров, которая включает возможность переноса электронов между наночастицами ZnS.

Люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы (нанолюминофоры) привлекли серьезное внимание исследователей на протяжении двух последних десятилетий благодаря новым и необычным оптическим и электронным свойствам. Особый интерес представляют люминесцентные характеристики наночастиц. Одними из перспективных материалов для создания высокоэффективных люминофоров являются наночастицы сульфида цинка, легированные марганцем (ZnS:Mn) [1–5]. Ионы Mn^{2+} встраиваются в решетку матрицы ZnS, формируя внутрицентровое излучение с максимумом около 585 nm [1,6,7].

Несмотря на значительный объем выполненных исследований, физическая природа затухания внутрицентральной фотолюминесценции (ФЛ) Mn в матрицах разного типа на основе ZnS [8,9] окончательно не выяснена. В частности, точное определение структуры поверхностных центров Mn^{2+} , как правило, не проводится. Разной также оказывается кинетика захвата возбужденного носителя заряда локальными центрами разных типов [8]. Установлено, что такая передача энергии происходит в течение нескольких наносекунд после выключения фотовозбужде-

ния [8]. В дальнейшем глубокие центры могут передавать энергию системе Mn-центров свечения. Дополнительным усложняющим фактором является использование образцов, полученных разными методами.

Общей тенденцией кривой затухания ФЛ наночастиц является ее неэкспоненциальный характер с постепенным переходом от составляющей со временем релаксации $\tau \approx 1$ ns к экспоненте с τ в несколько ms [2]. Это указывает на существование нескольких конкурентных каналов, по которым может релаксировать система Mn-центров свечения. Понятно, что относительный вклад этих каналов в формирование кинетики затухания ФЛ будет меняться в течение всего времени затухания. Как следствие, невозможно каким-то одним механизмом объяснить поведение быстрой и медленной компонент затухания ФЛ.

Существует ряд объяснений для отличий кинетики затухания ФЛ нанокристаллического ZnS:Mn и микрокристаллического ZnS:Mn, в частности: ослабление спинового запрета для перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ вследствие сильной *sp-d*-гибридизации [1], смешивание $3d^5$ -состояний Mn^{2+} с состояниями матрицы ZnS за счет кулоновского обменного взаимодействия [1], взаимодействие с переориентацией спина между ионами Mn^{2+} и свободными носителями заряда [10], локализация значительной части легированных ионов у поверхности нанокристаллов [6,11], изменение локального кристаллического поля для примесных ионов за счет присутствия дефектов решетки (в частности, вакансий) [2,3,11].

В данной работе исследована долговременная компонента кинетики релаксации ФЛ таблеточных люминофоров, изготовленных из наночастиц ZnS, легированных Mn. Предложена модель для ее описания, учитывающая эффект переноса заряда между наночастицами ZnS:Mn. Данная модель может найти применение для анализа особенностей свечения нанолюминофоров в практических устройствах разного типа.

Исследуемые порошки нанокристаллов ZnS:Mn синтезировались по методике, описанной в работе [7]. Метаноловые растворы, $150 \text{ cm}^3 \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 0.133 \text{ mole/dm}^3$ и $25 \text{ cm}^3 \text{ Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 0.008 \text{ mole/dm}^3$ смешивались и центрифугировались. Полученный осадок сушился при температуре 50°C в течение 24 h до образования порошкообразного образца. Синтезированные наночастицы характеризовались средним атомарным соотношением S/Zn 0.82. Атомное содержание Mn в наночастицах $\sim 1\%$. Размеры и степень кристалличности частиц определялись методом рентгеновской дифракции (XDR) и просвечивающей

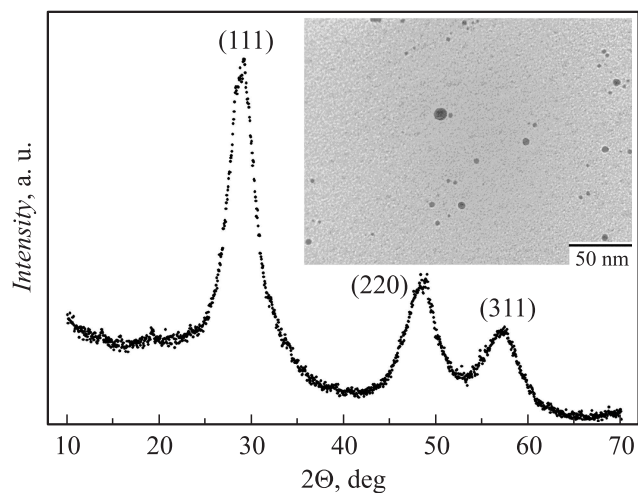


Рис. 1. Пики рентгеновской дифракции используемого порошка ZnS:Mn, обнаруживающие характерные для структуры сфалерита реплики. Вставка — пример TEM-изображения частиц порошка.

электронной микроскопии (TEM) с использованием дифрактометра Seifert XRD 3003TT (излучение $\text{Cu K}\alpha$ на $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и микроскопа JEOL JEM-1010 соответственно. Из уширения дифракционной линии (111) на рис. 1 с использованием формулы Дебая–Шеррера был определен средний размер частиц, составивший $\approx 2 \text{ nm}$. Анализ 10 изображений TEM, подобных представленным на вставке рис. 1, дал средний размер частиц около 4 nm. Исходные порошки прессовались в устройстве для изготовления консолидированных таблеточных образцов диаметром 5 mm и толщиной около 2 mm, для которых ниже и приведены данные ФЛ. Предполагалось, что агломерация нанокристаллических частиц в таблетках способствует переносу энергии возбуждения между близко расположенными частицами.

Возбуждение ФЛ порошков осуществлялось при комнатной температуре с помощью импульсного излучения N_2 -лазера (ЛГИ-21) с длиной волны 337 nm (энергия квантов 3.7 eV) и длительностью импульса $\tau \approx 10 \text{ ns}$ (энергия в импульсе $\sim 10 \mu\text{J}$), а ее регистрация — стробируемым фотоприемником ФЭУ-79. Лазерное излучение расширялось в

пятно диаметром ~ 2 mm. Для записи кривых затухания ФЛ использовался цифровой осциллограф GDS-806S с разделением во времени $0.40 \mu\text{s}$.

Типичный спектр ФЛ, приведенный на рис. 2, *a*, включает доминирующую желтую полосу внутрицентрового свечения Mn^{2+} с максимумом на ≈ 600 nm и слабое самоактивированное свечение вблизи 450 nm, обусловленное вакансиями цинка [12]. Типичная кривая затухания ФЛ приведена на рис. 2, *b* пунктирной линией.

Известно, что изменение интенсивности ФЛ ансамбля частиц во времени можно описать в рамках модели Фрестера [13]:

$$\frac{I(t)}{I_0} \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Mn}}}\right) \exp\left(-\sqrt{\pi} \frac{NV_0}{V} \sqrt{\frac{t}{\tau_{\text{Mn}}}}\right), \quad (1)$$

где τ_{Mn} — собственное время жизни изолированного возбужденного иона Mn^{2+} в кристалле, N — количество центров тушения в кристалле, $V = 4\pi R_g^3/3$ — объем кристалла, что соответствует средней плотности центров тушения $C_{\text{killer}} = N/V$ и $V_0 = 4\pi R_0^3/3$, R_0 — расстояние между ионами Mn^{2+} , на котором темп диполь-дипольной передачи возбуждения к центру тушения равен собственному темпу излучающего затухания изолированного иона Mn^{2+} . Соотношение (1) применимо для описания затухания желтой фотолюминесценции Mn^{2+} в кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ при двух основных условиях. Во-первых, концентрация Mn^{2+} должна быть малой, т.е. $x \leq 0.01$ (иначе будет иметь место значительная миграция возбуждения между ионами Mn^{2+} , вследствие чего будет расти вероятность миграции возбуждения в центры тушения, что приведет к „концентрационному“ тушению фотолюминесценции Mn^{2+}). Во-вторых, Mn-система должна возбуждаться непосредственно через самое низкое поглощение в оболочке $\text{Mn } 3d^5$, чтобы лучше реализовалась ситуация, описываемая моделью.

Наилучшая аппроксимация кинетики затухания ФЛ зависимостью (1), представленная кривой I на рис. 2, *b*, получена при следующих значениях параметров: $C_{\text{killer}} = 2.0 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $R_0 = 4.85 \text{ nm}$, $\tau_{\text{Mn}} = 4.85 \text{ ns}$. Отметим, что значения величин C_{killer} и R_0 являются в целом разумными. При этом довольно высокая плотность центров тушения выглядит реалистичной, учитывая тот факт, что для экспериментальных образцов не проводилась пассивация поверхности наночастиц. Также стоит принять во внимание тот факт, что ионы Mn^{2+}

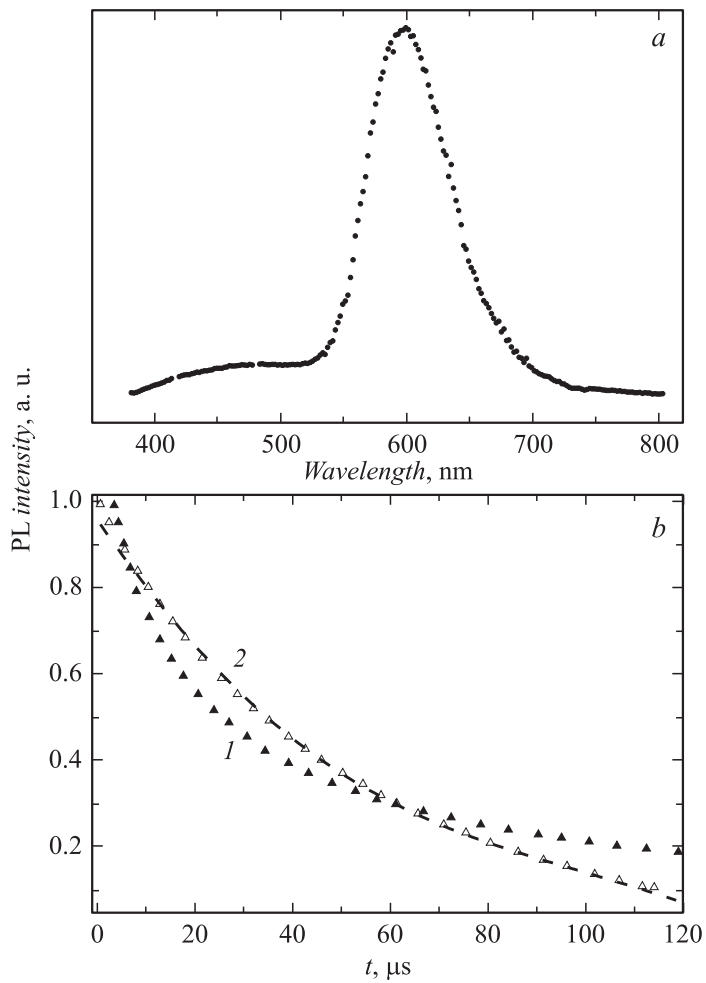


Рис. 2. *a* — спектр ФЛ образца ZnS:Mn; *b* — кривая спада ФЛ при регистрации в максимуме полосы излучения. Пунктирная линия — эксперимент, кривая 1 — аппроксимация в рамках модели Фрёстера, кривая 2 — аппроксимация в рамках предложенной в работе модели.

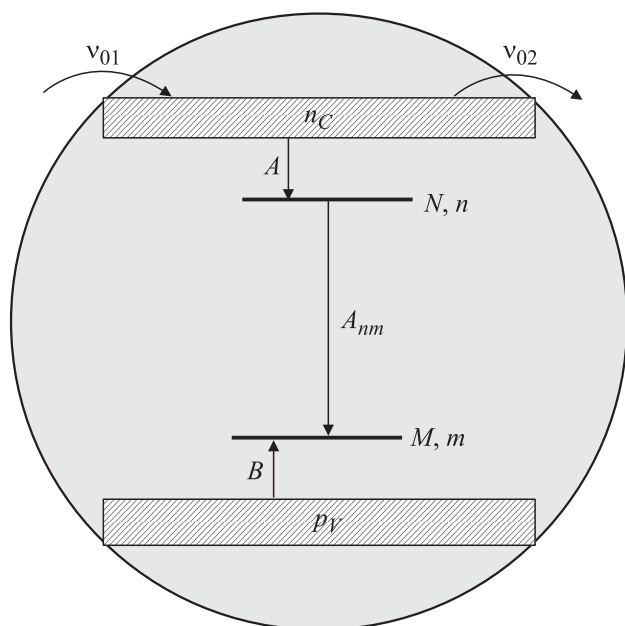


Рис. 3. Энергетическая диаграмма наночастицы ZnS с ионами Mn в роли центров захвата и рекомбинации, с возможностью переходов электронов между соседними частицами.

в междоузлиях, а также ионы Mn^{2+} на поверхности наночастиц, испытывают действие различного кристаллического поля и, таким образом, являются квазицентрами тушения по отношению к исследуемой желтой полосе. В то же время согласие наилучшей аппроксимации *1* и экспериментальной кривой (пунктир) на рис. 2, *b* неудовлетворительное. Можно предположить, что описание кинетики затухания ФЛ с учетом лишь переходов из возбужденного состояния иона Mn^{2+} на основной уровень является недостаточным в наших условиях.

Для объяснения экспериментальных данных нами была предложена модель, схематически представленная на рис. 3. Предположим, что в результате фотовозбуждения в зоне проводимости и валентной зоне возникает избыточная концентрация электронов n_C и дырок p_V соответственно. После выключения освещения учитываются следующие

процессы: а) переход электрона на центры захвата (возбужденные состояния иона Mn^{+2}); б) переход электрона из центра захвата на рекомбинационный центр (основное состояние иона Mn^{+2}); в) рекомбинация электрона и дырки на рекомбинационных центрах; г) переходы электронов зоны проводимости между соседними наночастицами вследствие сближения наночастиц на достаточно малые расстояния в прессованном образце. Для описания указанных процессов воспользуемся стандартной системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dp_V}{dt} = -B(M - m)p_V, \\ \frac{dm}{dt} = B(M - m)p_V - A_{nm}nm, \\ \frac{dn}{dt} = A(N - n)n_C - A_{nm}nm, \\ \frac{dn_C}{dt} = n_C\nu_{01} \exp(-\gamma_1 d_1) - A(N - n)n_C - n_C\nu_{02} \exp(-\gamma_2 d_2), \end{cases} \quad (2)$$

где A , B , A_{nm} — коэффициенты захвата и рекомбинации, M , N — концентрации центров рекомбинации и захвата соответственно, m , n — их мгновенные заселенности, γ_1 и γ_2 — коэффициенты, характеризующие прозрачность энергетических барьеров между частицами, d — расстояние между частицами, ν_0 — частота перескоков между частицами.

Численное решение уравнений (2) осуществлялось варьированием параметров модели в пределах: $A = 10^{-8} - 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $B = 10^{-16} - 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $A_{nm} = 10^{-16} - 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\nu_0 = 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{1,2}d = 10^{-2} - 1$. Для указанных значений подгоночных параметров лучшее согласование между экспериментальными (пунктирная линия на рис. 2, б) и теоретическими (кривая 2 на рис. 2, б) зависимостями достигается при концентрации центров рекомбинации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что хорошо коррелирует с литературными данными для порошков, образованных данным методом [11].

Таким образом, модель Фрестера неудовлетворительно описывает кинетику затухания ФЛ консолидированных нанолюминофоров $ZnS:Mn$, что может быть связано с недостаточностью учета переходов только из возбужденного состояния иона Mn^{+2} на основной уровень примеси. В работе предложена модель, учитывающая возможность

переноса заряда между наночастицами, которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Результаты могут представлять интерес для описания времени послесвечения наноломинофоров различного типа.

Список литературы

- [1] *Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 416–419.
- [2] *Bol A.A., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R15 997–R16 000.
- [3] *Bol A.A., Meijerink A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 101 97–10 202.
- [4] *Quan Z., Yang D., Li C., Kong D., Yang P., Cheng Z., Lin J.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 10 259–10 262.
- [5] *Yang J., Cao J., Yang L., Zhang Y., Wang Y., Liu X., Wang D., Wei M., Gao M., Lang J.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 044 304 (7 p.).
- [6] *Sooklal K., Cullum B.S., Angel S.M., Murphy C.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4551–4555.
- [7] *Igarashi T., Isobe T., Senna M.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6444–6445.
- [8] *Chen L., Brieler F.J., Fröba M., Klar P.J., Heimbrodt W.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 241 303(R) (4 p.).
- [9] *Stefan M., Nistor S.V., Ghica D., Mateescu C.D., Nikl M., Kucerkova R.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 045 301 (11 p.).
- [10] *Godlewski M., Ivanov V.Yu., Bergman P.J., Monemar B., Golacki Z., Karcewski G.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. P. 8–11.
- [11] *Tanaka M., Qi J., Masumoto Y.* // J. Lumin. 2000. V. 87–89. P. 472–474.
- [12] *Samelson H., Lempicki A.* // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 901–909.
- [13] *Fröster Th.* // Z. Naturforsch. 1949. V. 4a. P. 321.