



003482892

На правах рукописи

**Косякова Екатерина Александровна**

**АНТИСТОКSOVA ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
В МИКРОКРИСТАЛЛАХ  $Zn_xCd_{1-x}S$  С МОДИФИЦИРОВАННОЙ  
ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Специальность 01.04.05 – оптика

12 НОЯ 2009

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Воронеж-2009**

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Ключев Виктор Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Безрядин Николай Николаевич

доктор физико-математических наук,  
профессор Рембеза Станислав Иванович

Ведущая организация: Тамбовский государственный университет  
им. Г.Р. Державина, г. Тамбов.

Защита диссертации состоится "3" декабря 2009г. в 16 час. 40 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06. при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл.1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВГУ.

Автореферат разослан 29 октября 2009г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Дрождин С.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие современной оптоэлектроники и оплотехники определяет большой интерес к конденсированным системам, обладающим антистоксовой люминесценцией (АСЛ). Свечение в видимой области при возбуждении излучением красного и ИК диапазона обнаружено для целого ряда систем. Главной особенностью такой люминесценции является ее двухквантовый характер. При этом в различных системах появление АСЛ происходит под действием потоков излучения различной плотности (от  $10^9$  до  $10^{18}$  квант/см<sup>2</sup>·с) в зависимости от механизма возбуждения, который в свою очередь определяется строением и составом центров, отвечающих за процесс суммирования энергии. Значительный антистоксов сдвиг (от 100 до 250 нм) полосы возбуждения АСЛ относительно полосы люминесценции кристалла открывает большие возможности для создания устройств оптоэлектроники, в том числе элементов 3D-памяти, преобразователей частоты, оптических переключателей, ограничителей мощности и так далее. Особый интерес представляют системы, обладающие сенсibilизированной АСЛ, центры которой имеют поверхностную природу.

Однако, наиболее подробно исследовано явление сенсibilизированной красителями антистоксовой люминесценции, возникающей при пониженных температурах в кристаллах AgHal с адсорбированными молекулами органических красителей. В этом случае возбуждение имеет низкопороговый характер, что представляет несомненный прикладной интерес. Кроме того, в ряде работ для этих систем показана возможность дополнительной сенсibilизации антистоксовой люминесценции в результате фотохимического формирования на их поверхности атомов и малоатомных кластеров серебра. Однако механизмы возбуждения АСЛ во всех перечисленных случаях до сих пор оспариваются. Условия возбуждения сенсibilизированной АСЛ в других ионно-ковалентных кристаллах, в частности в сульфидах цинка и кадмия в присутствии адсорбированных молекул и кластеров к началу выполнения данной работы не были исследованы, не смотря на то, что собственная люминесценция большинства из них изучена довольно подробно.

Таким образом, **актуальность** темы определяется необходимостью установления условий формирования центров возбуждения антистоксовой люминесценции, а также условий ее возбуждения в микрокристаллах сульфидов цинка и кадмия и твердых растворов на их основе.

### **Цель работы.**

Установление условий низкопорогового возбуждения АСЛ в микрокристаллах твердых растворов на основе сульфида цинка и кадмия. Изучение механизмов двухквантового суммирования энергии возбуждения и передачи ее центрам люминесценции кристалла.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих **задач:**

1. Установление условий формирования в микрокристаллах сульфида цинка и кадмия, а также твердых растворов на их основе центров возбуждения антистоксовой люминесценции, возбуждаемой из красного – ближнего инфракрасного диапазона спектра в широком интервале температур вплоть до комнатной.

2. Исследование механизмов антистоксовой люминесценции, центры возбуждения которой возникают в микрокристаллах твердых растворов на основе сульфида цинка и кадмия при окислении поверхности.

3. Исследование механизмов антистоксовой люминесценции в микрокристаллах твердых растворов на основе сульфида цинка и кадмия с адсорбированными на их поверхности молекулами органических красителей и малоатомными частицами серебра.

#### **Объекты исследований.**

Объектами исследования являлись микрокристаллы сульфидов цинка и кадмия, а также твердых растворов на их основе. На поверхность указанных кристаллов были адсорбированы молекулы органических красителей, а также малоатомные кластеры серебра. Кроме того, были исследованы микрокристаллы  $Zn_xCd_{1-x}S$  с окисленной поверхностью.

#### **Научная новизна работы** заключается в том, что:

1. Установлены условия формирования в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  центров антистоксовой люминесценции, возникающих при окислении поверхности кристаллов;

2. Показано, что в микрокристаллах твердых растворов на основе сульфидов цинка и кадмия с окисленной поверхностью возбуждение антистоксовой люминесценции в широком интервале температур происходит в результате двухквантового возбуждения, осуществляющегося в одиночных квантовых ямах, обусловленных поверхностными кластерами  $(CdO)_n$  в гетероструктуре  $CdO/Zn_xCd_{1-x}S$ ;

3. Установлены условия формирования в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  центров антистоксовой люминесценции, возникающих при адсорбции на поверхности кристаллов молекул органических красителей, а также кластеров серебра атомно-молекулярной дисперсности;

4. Показано, что в микрокристаллах твердых растворов на основе сульфидов цинка и кадмия, сенсibilизированных органическими красителями, возникновение антистоксового свечения происходит в результате передачи энергии возбуждения от адсорбированных молекул красителя к кристаллу;

5. Установлено, что возможен эффект усиления антистоксовой люминесценции микрокристаллов твердых растворов на основе сульфидов цинка и кадмия при адсорбции на их поверхности наряду с молекулами органических красителей

частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности.

**Практическая ценность работы** состоит в том, что полученные результаты являются важными с точки зрения создания новых сред для регистрации оптической информации, материалов волоконной оптики и систем управления параметрами оптических излучений. Создаваемые на основе твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  оптические среды могут быть использованы вне лабораторных условий и, следовательно, стать основой для прикладной реализации задач, основанных на антистоксовом преобразовании оптического излучения при комнатных температурах.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Условия формирования в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) центров возбуждения антистоксовой люминесценции, образующихся при окислении поверхности; а также условия формирования в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) центров возбуждения антистоксовой люминесценции в присутствии на их поверхности молекул органических красителей и частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности.

2. Эффект антистоксового преобразования частоты оптического излучения, обнаруженного в микрокристаллах состава  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными на их поверхности металлоорганическими кластерами, а также в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) с окисленной поверхностью.

3. Механизм возбуждения антистоксовой люминесценции в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) с адсорбированными на их поверхности молекулами органических красителей и кластерами серебра атомно-молекулярной дисперсности, который заключается в двухквантовых оптических переходах, осуществляемых последовательно с переносом энергии электронного возбуждения от молекул красителей к центрам, соответствующим серебряным кластерам, и дальнейшей ионизацией этих центров.

4. Механизм возбуждения антистоксовой люминесценции микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ), основой которого является двухквантовое суммирование энергии возбуждения, происходящее в гетероструктуре  $CdO/Zn_xCd_{1-x}S$  в результате холодного Оже-процесса в квантовых ямах, обусловленных поверхностными кластерами  $(CdO)_n$ .

**Личный вклад автора.** Настоящая работа выполнена на кафедре Оптики и спектроскопии Воронежского госуниверситета и проводилась в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры, поддержана грантами ФЦП (ГК № 02.513.11.3059), РФФИ (№ 05-02-96402-р-дчр\_а), (№ 06-02-96312р-центр\_а), (№ 08-02-00744). Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора метода исследования и проведены экспериментальные исследования,

проведён анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 3-й Международной конф. “Фундаментальные проблемы физики” (Казань, 2005 г.); Международном симп. “Фотография в XXI веке: традиционные и цифровые процессы” (Санкт-Петербург 2006 г.); VIII Международной конф. “Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы” (Ульяновск, 2006 г.); III Всероссийской конф. “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. ФАГРАН” (Воронеж 2006 г.); Международной конф. “Congress on Radiation Physics and chemistry inorganic materials ‘RPS-13’ ” (Томск 2006 г.); Международной конф. “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (Кемерово 2007 г.); симп. “Нанопотоника” (Черноголовка 2007 г.); конф. “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)” (Воронеж 2007 г.); International conf. “Organic nanophotonics” (ICON-Russia 2009). Simp. “Molecular photonics”, June 21-28, 2009, (St.Petersburg 2009); 25<sup>th</sup> International conf. on “Defects in semiconductors” (ICDS 25), July 20-24, 2009, (St.Petersburg 2009).

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 15 работ, 4 из которых опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 181 страницу машинописного текста, включая 77 рисунков, 5 таблиц и список литературы, состоящий из 133 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** проведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, определён объект исследования, указаны положения, выносимые на защиту. Определены научная новизна и практическая ценность полученных результатов. Даны сведения о публикациях и апробации работы.

**В первой главе** проведен обзор научных работ, посвященных физико-химическим и оптическим свойствам сульфидов цинка и кадмия, а также твердых растворов на их основе. Систематизированы теоретические и экспериментальные данные, касающиеся процессов возбуждения и излучения стоковой и антистоковой фотолюминесценции в исследуемых объектах, а также в других ионно-ковалентных кристаллах. Отмечены пробелы в изучении антистоковой фотолюминесценции в материалах на основе сульфидов цинка и кадмия. Сделан вывод о необходимости восполнения теоретических и экспериментальных сведений по данному вопросу. Сформулированы задачи данной диссертации.

Во второй главе приводится подробное описание методик синтеза исследуемых микрокристаллов ZnS, CdS, а также твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 1$ ). Описания включают схемы установок, разработанных для синтеза указанных объектов. Кроме того, приводятся методы химической обработки поверхности синтезируемых кристаллов (травление кислотой и адсорбция на поверхность молекул красителей или металлических частиц). Описывается ряд методов получения экспериментальных данных.

В третьей главе описано влияние условий синтеза микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 1$ ) на их оптические свойства. Показано, что в результате высокотемпературного отжига имеет место образование активированных серебром или самоактивированных микрокристаллов ZnS,  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Получаемые композиты имеют интенсивность фотолюминесценции на 2–3 порядка выше по сравнению с исходными микрокристаллами ZnS и CdS (рис. 1).

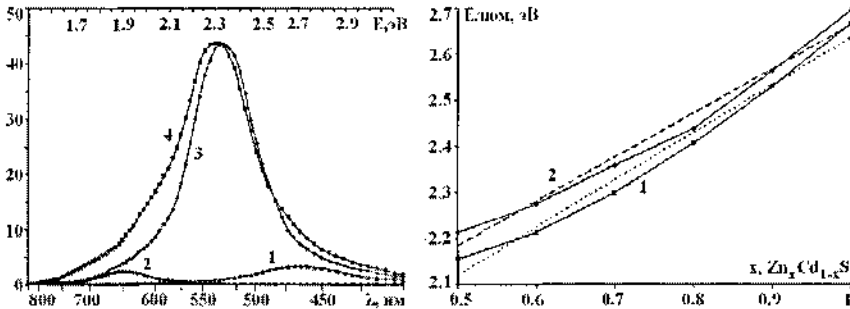


Рис. 1. Спектры СФЛ: исходных МК ZnS – кривая 1 и CdS – кривая 2; самоактивированных МК  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$ , отожженных при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 1 часа: в атмосфере азота – кривая 3, в атмосфере кислорода – кривая 4.

Рис. 2. Зависимость положения максимума основной полосы СФЛ от состава композита: МК  $Zn_xCd_{1-x}S$ , синтезированных при  $T = 800^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода воздуха – кривая 1, в атмосфере азота – кривая 2.

Зависимость положения максимума этой люминесценции от доли CdS в составе композита близка к линейной (рис. 2). Этот факт в комплексе с результатами рентгеноструктурного анализа является подтверждением образования твердого раствора  $Zn_xCd_{1-x}S$ . На основании полученных результатов показано, что ширина запрещенной зоны получаемого микрокристаллического соединения линейно зависит от соотношения входящих в него сульфидов цинка и кадмия. Рассчитаны значения ширины запрещенной зоны полученных микрокристаллов твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 1, \dots, 0.5$ ).

Установлено, что для микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 1, \dots, 0.5$ ), подвергнутых отжигу в присутствии кислорода, наблюдается появление полос свечения в длинноволновой части спектра (550 – 800 нм), которое может быть обусловлено

проникновением кислорода в кристаллическую решетку (рис. 1 кривая 4).

Показана принципиальная возможность возникновения в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) на стадии синтеза центров возбуждения антистоксовой люминесценции. Данный эффект наблюдается для микрокристаллов твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ), синтезированных в присутствии кислорода при температуре  $750 - 900$  °С. В этих микрокристаллах в широком температурном диапазоне ( $77 - 300$  К) наблюдается люминесценция в области  $1.5 - 3.1$  эВ под действием световых потоков плотностью  $10^{14} - 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·с с энергией квантов  $1.7 - 2$  эВ (рис. 3).

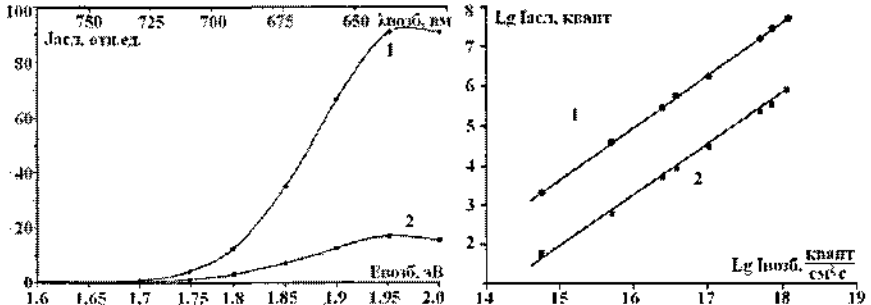


Рис. 3. Спектр возбуждения АСЛ МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , синтезированных при  $T = 800$  °С в присутствии кислорода:  $T = 77$  К – кривая 1,  $T = 300$  К – кривая 2.

Рис. 4. Зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего излучения ( $\lambda_{возб} = 660$  нм):  $T = 77$  К – кривая 1,  $T = 300$  К – кривая 2.

Установлено, что зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света может быть аппроксимирована функцией вида  $I_{АСЛ} = I_{возб}^\gamma$ , где  $\gamma \sim 1.3$  (рис. 4), что свидетельствует о нелинейности процесса возбуждения.

**В четвёртой главе** приведены подробные исследования антистоксовой люминесценции в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.8$ ), синтезированных в присутствии кислорода при температуре  $800$  °С. Установлено, что центры возбуждения антистоксовой люминесценции в этих образцах возникают при окислении поверхности кристаллов. Результаты ряда экспериментов позволили предположить, что наиболее вероятно центры возбуждения антистоксовой люминесценции представляют собой поверхностные кластеры окисей собственных металлов  $(ZnO)_n$ ,  $(CdO)_n$ .

Был подобран растворитель, не оказывающий влияния на сульфиды цинка и кадмия, и при этом растворяющий  $ZnO$  и  $CdO$ . Показано, что в результате воздействия на микрокристаллы твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) 20 % раствором уксусной кислоты происходит модификация созданных на стадии синтеза поверхностных кластеров  $(ZnO)_n$ ,  $(CdO)_n$ , что сопровождается изменениями в спектральных свойствах системы.



В частности, наблюдается монотонное снижение интенсивности люминесценции, возбуждаемой УФ излучением (рис. 6 кривая 1).

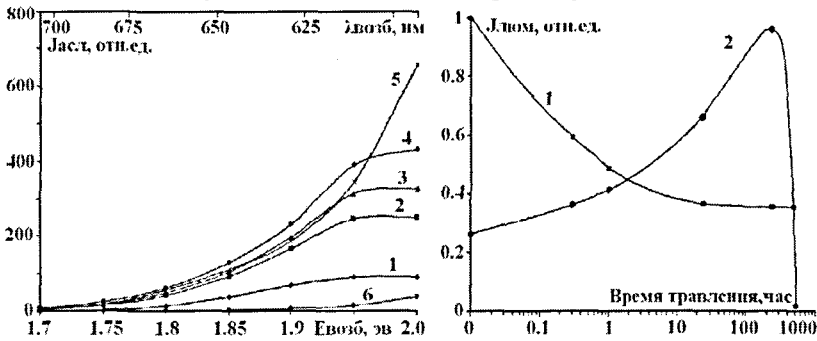


Рис. 5. Спектры возбуждения АСЛ МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , отожженных в присутствии кислорода: до травления – кривая 1, после травления в уксусной кислоте в течение: 0.5 часа – кривая 2; 1 часа – кривая 3; 24 часов – кривая 4; 240 часов – кривая 5; 480 часов – кривая 6.

Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции СА МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , отожженных в присутствии кислорода от времени травления в уксусной кислоте: СФЛ – кривая 1, АСЛ – кривая 2.

Изменения, касающиеся антистоксовой люминесценции, заключаются в следующем. Действие уксусной кислоты приводит к уменьшению размеров области, в которой происходит возбуждение АСЛ, что проявляется в спектрах возбуждения этого свечения смещением максимума полосы возбуждения в высокочастотную область (рис. 5). Кроме того, наблюдается немонотонная зависимость эффективности возбуждения АСЛ от времени травления в уксусной кислоте (рис. 6, кривая 2).

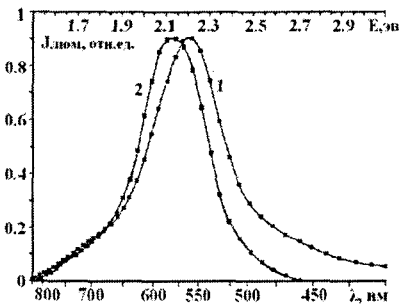


Рис. 7. Спектр излучения МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ : полученный при возбуждении УФ излучением ( $\lambda_{воб} = 365$  нм) – кривая 1, при возбуждении красным светом ( $\lambda_{воб} = 635$  нм) – кривая 2.

Исследован спектр излучения антистоксовой люминесценции (рис. 7, кривая 2). Зафиксировано отличие этого спектра от спектров излучения образца при возбуждении зона-зона (рис. 7 кривая 1) – в частности максимум смещен в длинноволновую сторону на 20 нм, что свидетельствует о перераспределении вероятности рекомбинации между центрами при замене УФ возбуждения на красное. На основании этого явления с учетом литературных данных о положении полос фотолюминесценции, центры

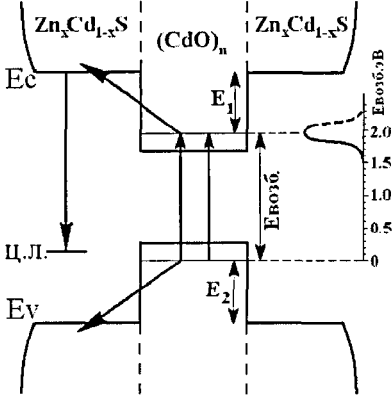
которой имеют кислородную природу, были выделены элементарные составляющие в спектрах излучения исследуемых образцов. Из кинетических уравнений, соответствующих двум способам возбуждения свечения кристалла (зона-зонное или двухфотонное возбуждение), были получены выражения для соотношения интенсивностей двух указанных полос при различных способах возбуждения люминесценции. Анализ результатов показал, что сдвиг полосы излучения при переходе от одного способа возбуждения к другому возможен только при условии, обеспечивающем большую конкурентоспособность длинноволновых центров люминесценции при двухфотонном возбуждении. Такое возможно, например, при пространственно близком расположении центров возбуждения и излучения АСЛ.

Конкретизировать структуру центров возбуждения АСЛ позволили уточняющие эксперименты. В частности эксперимент по двухчастотному возбуждению АСЛ показал, что процесс возникновения АСЛ максимальной интенсивности осуществляется под действием двух квантов, имеющих одинаковую энергию. Этот факт дал основания для предположения механизма возбуждения АСЛ. Известно, что ширина запрещенной зоны CdO составляет 1.06 эВ при  $T = 100$  К, при уменьшении размера кристалла это значение может возрасти вплоть до 2.05 эВ. В связи с этим возникновение люминесценции в зелено-желтой области при возбуждении излучением с энергией квантов порядка 2 эВ может объяснить образование гетероструктуры CdO/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S, где размер области CdO является достаточно малым (рис. 8).

В этом случае при поглощении излучения в квантовой яме, обусловленной наличием на поверхности кластера (CdO)<sub>n</sub> образуются связанные электронно-дырочные пары. При этом в результате поглощения кванта возбуждающего излучения электрон и дырка оказываются в основных состояниях, которые не совпадают с положением границ энергетических зон, что связано с эффектом размерного квантования энергетического спектра таких систем. Указанные уровни представляют собой подзоны с непрерывным набором энергетических состояний, что обусловлено неполной локализацией электрона (равно как и дырки) в пределах квантовой ямы. Наличие потенциального барьера обеспечивает сохранение связи между электроном и дыркой при довольно высоких температурах (вплоть до комнатной).

Образовавшаяся в квантовой яме при поглощении первого фотона связанная электронно-дырочная пара может в результате Оже-рекомбинации отдать энергию аналогичной паре. Такой процесс осуществим при условии, что участвующие в нем пары не являются симметричными. Поскольку переходы носителей заряда происходят в пределах подзон, то образующиеся пары электрон-дырка могут иметь асимметрию по энергии. В этом случае передача энергии Оже-

рекомбинации от одной пары к другой наиболее вероятно приведет к исчезновению одной связанной пары электрон-дырка, и последующему переходу другой пары электрон-дырка в высоковозбужденное состояние.



**Рис. 8.** Схема механизма возбуждения АСЛ в результате холодного Оже-процесса.

Эти электрон и дырка имеют возможность перейти в соответствующие зоны широкозонного кристалла. Вероятность такого перехода благодаря наличию гетерограницы сильно возрастает по сравнению с объёмом однородного полупроводника, так как снимается запрет для внутрizonных оптических переходов электронов и дырок при получении ими энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар. Оценка размера указанных квантовых ям показала, что он составляет величину порядка 4 нм. Тогда наблюдаемое смещение максимума спектра возбуждения на 0.1 – 0.05 эВ соответствует уменьшению размера объекта, где происходит возбуждение АСЛ, на величину ~ 2.5 нм. Происходящее при этом увеличение ширины запрещенной зоны CdO находится в согласии с коротковолновым смещением спектров возбуждения АСЛ при протравливании микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  с окисленной поверхностью (рис. 5).

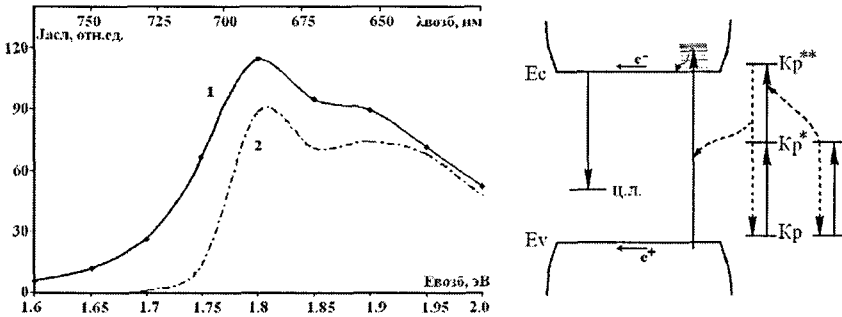
Кроме того, находит логическое объяснение тот факт, что для эффективного возбуждения АСЛ требуются два кванта, имеющих одинаковую энергию. В случае если возбуждение АСЛ осуществляется через любое локальное состояние, такое совпадение маловероятно для образцов с различным содержанием в составе CdS. Получаемые результаты же свидетельствуют, что положение максимума и форма спектра возбуждения сохраняются для всей серии микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ). Такой эффект возможен в случае Оже-процесса, при котором спектр возбуждения не должен меняться, т.к. он определяется только поглощением в узкозонном полупроводнике.

В рамках построенной модели, учитывая результаты математического моделирования, можно заключить, что возбуждение происходит в поверхностных квантовых ямах, обусловленных  $(CdO)_n$ , после чего в результате Оже-рекомбинации пара электрон-дырка оказываются в приповерхностном слое широкозонного кристалла. Излучательная рекомбинация происходит также в поверхностной области кристалла.

Эти электрон и дырка имеют возможность перейти в соответствующие зоны широкозонного кристалла. Вероятность такого перехода благодаря наличию гетерограницы сильно возрастает по сравнению с объёмом однородного полупроводника, так как снимается запрет для внутрizonных оптических переходов электронов и дырок при получении ими энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар. Оценка размера указанных квантовых ям показала, что он составляет величину порядка 4 нм. Тогда наблюдаемое смещение максимума спектра возбуждения на 0.1 – 0.05 эВ соответствует уменьшению размера объекта, где происходит возбуждение АСЛ, на величину ~ 2.5 нм. Происходящее при этом увеличение ширины запрещенной зоны CdO находится в согласии с коротковолновым смещением спектров возбуждения АСЛ при протравливании микрокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}S$  с окисленной поверхностью (рис. 5).

**В пятой главе** приводятся исследования антистоксовой люминесценции микрокристаллов твердых растворов состава  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными на их поверхности молекулами одного из органических красителей – метиленового голубого (Кр1), катион-анионного красителя цианинового ряда (Кр2), или малахитового зеленого (Кр3), а также с адсорбированными дополнительно частицами серебра атомно-молекулярной дисперсности.

Показано, что в системах на основе микрокристаллов твердых растворов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , не обладающих собственной АСЛ, при адсорбции на их поверхность молекул указанных органических красителей в широком температурном диапазоне (77 – 300 К) наблюдается АСЛ при возбуждении излучением с энергией квантов 1.6 – 2.0 эВ и плотностью потока  $10^{14}$  –  $10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·с (например, с адсорбированным красителем Кр2 – рис. 9).



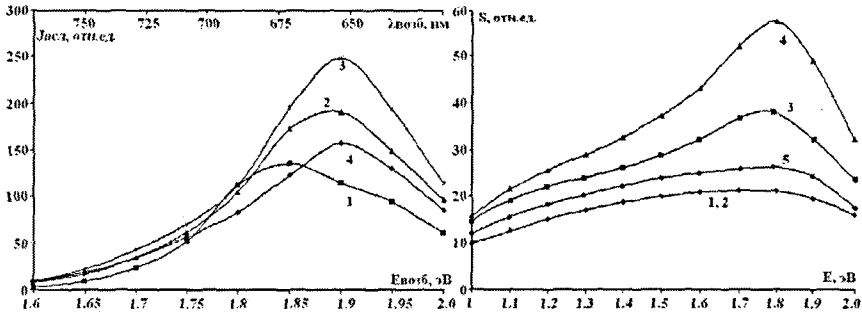
**Рис. 9.** Спектр возбуждения АСЛ самоактивированных микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированным красителем Кр2 – кривая 1; спектр поглощения красителя Кр2, адсорбированного на поверхности микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  – кривая 2.

**Рис. 10.** Схема механизма возбуждения сенсibilизированной красителями АСЛ.

Корреляция положения максимумов спектров возбуждения такой люминесценции с максимумами спектров поглощения адсорбированных молекул красителей (рис. 9, кривые 1 и 2) свидетельствует о том, что возбуждение АСЛ в микрокристаллах твердых растворов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами органических красителей происходит по кооперативному механизму в результате возбуждения адсорбированных молекул красителя и передачи суммированной энергии возбуждения от красителя кристаллу (рис. 10).

Кроме того, установлено, что при адсорбции на поверхности микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  наряду с молекулами красителей частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности повышается эффективность возбуждения АСЛ (рис. 11). При этом в спектре возбуждения, не зависимо от вида адсорбированного красителя, проявляется полоса с максимумом 1.9 эВ, а полосы, определяемые спектром поглощения красителя (показанные на рис. 9), нивелируются. Следует отметить,

что в отсутствие красителя адсорбция серебряных частиц не приводит к появлению АСЛ. На основании полученных спектральных данных рассматривается схема механизма возбуждения АСЛ, учитывающая участие, как молекул красителя, так и кластеров серебра.



**Рис. 11.** Спектры возбуждения АСЛ МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  + Кр1 ( $10^{-5}$  м.д.) без поверхностного серебра – кривая 1, с серебром  $10^{-7}$  м.д. – кривая 2,  $10^{-6}$  м.д. – кривая 3,  $10^{-5}$  м.д. – кривая 4.

**Рис. 12.** Спектры стимуляции ФСВЛ МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  – кривая 1, с адсорбированным Кр1 ( $10^{-5}$  м.д.) – кривая 2; с адсорбированным Ag: ( $10^{-8}$  м.д.) – кривая 3, ( $10^{-7}$  м.д.) – кривая 4, ( $10^{-6}$  м.д.) – кривая 5.

Поскольку в работе использовались красители различных классов, которые в фотографическом процессе применяются как в качестве сенсibilизаторов (Кр2), так в качестве десенсibilизаторов (Кр1, Кр3), то общие закономерности эффекта АСЛ указывают на преимущественную реализацию механизма возбуждения АСЛ посредством переноса энергии электронного возбуждения от молекулы красителя в кристалл, который наиболее вероятно происходит по индуктивно-резонансному механизму.

При этом адсорбция частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности на поверхности ионно-ковалентных кристаллов приводит к возникновению в их запрещенной зоне глубоких состояний электронного типа. Переход электронов из валентной зоны на такие уровни является запрещенным, однако они могут участвовать в переносе энергии между красителем и кристаллом. Наличие в запрещенной зоне микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  уровней с энергиями фотоионизации 1.6 – 2.0 эВ подтверждается результатами, полученными методом ФСВЛ (рис. 12). При этом наблюдается корреляция между спектрами возбуждения АСЛ и спектрами ФСВЛ микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами красителя и частицами серебра атомно-молекулярной дисперсности. Изменение концентрации указанных локальных состояний сопровождается изменением эффективности возбуждения АСЛ в исследуемых системах.

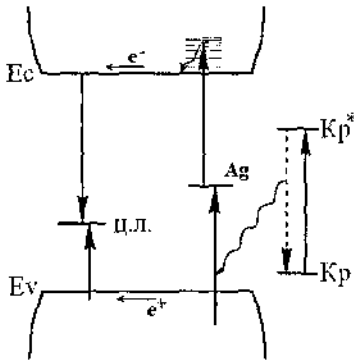


Рис. 13. Схема механизма возбуждения АСЛ посредством передачи энергии возбуждения от молекулы красителя малоатомным кластерам серебряной природы.

ция которого вторым квантом приводит к появлению электрона в зоне проводимости кристалла (рис. 13). Оставшаяся в валентной зоне дырка локализуется на центре свечения кристалла, где и происходит излучательная рекомбинация.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Обнаружен и исследован эффект формирования в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) при окислении центров возбуждения антистоксовой люминесценции, возникающей под действием потоков излучения плотностью  $10^{14} - 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup> с энергией квантов 1.7 – 2 эВ. Центры возбуждения АСЛ могут быть сформированы в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) посредством их окисления при температуре  $750 \pm 900$  °С.
2. Доказана возможность возникновения сенсibilизированной органическими красителями антистоксовой люминесценции в микрокристаллах состава  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ . Появление антистоксового преобразования частоты оптического излучения возможно в этих микрокристаллах при условии адсорбции на их поверхность молекул органических красителей.
3. Показана возможность усиления антистоксового излучения при адсорбции на поверхности микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  наряду с молекулами красителей частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности.
4. Установлена природа центров возбуждения АСЛ в микрокристаллах  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ) с окисленной поверхностью. Возбуждение АСЛ происходит в поверхностных квантовых ямах, обусловленных кластерами  $(CdO)_n$  в гетероструктуре  $CdO/Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0.5, \dots, 0.9$ ). Предложен механизм возбуждения

Таким образом, сделан вывод, что в присутствии на поверхности микрокристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  наряду с молекулами органических красителей частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности, возбуждение АСЛ осуществляется посредством двух последовательных оптических переходов. В результате чего происходит перенос энергии электронного возбуждения от молекул красителя в кристалл, сопровождающийся переходом электрона из валентной зоны на уровень поверхностного серебряного кластера, последующая ионизация

АСЛ в таких композитах, который заключается в следующем. При поглощении первого кванта возбуждающего излучения в квантовых ямах, обусловленных  $(\text{CdO})_n$ , образуются связанные пары электрон-дырка; энергия, освобожденная в результате Оже-рекомбинации одной из них, передается другой такой же паре, в итоге электрон и дырка после довозбуждения переходят в соответствующие зоны  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ .

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Косякова Е.А. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов  $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$  / Е.А. Косякова [и др.] // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): междунар. конф., 10-20 окт. 2007 г.: докл. – Кемерово, 2007. – Т. 2. – С. 105-108.
2. Овчинников О.В. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов  $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$ , подвергнутых отжигу в присутствии кислорода / О.В. Овчинников [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, №. 3 – С. 364-368.
3. Smirnov M. S. Low-threshold up-conversion luminescence in  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  with oxidated surface / M. S. Smirnov [at all.] // 25<sup>th</sup> International conference on “Defects in semiconductors” (ICDS 25): abstr., St.Petersburg, Russia, July 24-26 2009. – St.Petersburg, 2009. – P. 1-2.
4. Латышев А.Н. Нелинейные наноматериалы с антистоксовой люминесценцией / А.Н. Латышев [и др.] // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы): 6 Всерос. науч. шк.-конф.: материалы шк.-конф., Воронеж, 14-20 окт. 2007 г. – Воронеж, 2007. – С. 142-145.
5. Латышев А.Н. Фотостимулированное образование центров нелинейного поглощения света в ионно-ковалентных кристаллах / А.Н. Латышев [и др.] // Fundamental Problems of Physics, 13-18 June 2005, Kazan: 3 Intern. conf.: abstr. – Kazan, 2005. – С. 65.
6. Леонова Л.Ю. Фотохимическая сенсibilизация антистоксовой люминесценции в материалах на основе сульфидов цинка и кадмия / Л.Ю. Леонова [и др.] // Фотография в XXI веке: традиционные и цифровые процессы: Международ. симп., г. Санкт-Петербург, 15-16 июня 2006 г.: тез. докл. – М., 2006. – С. 164-166.
7. Овчинников О.В. Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах / О.В. Овчинников [и др.] // VIII Междунар. конф: Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы”: труды конф., Ульяновск, 25-28 июня 2006 г. – Ульяновск, 2006. – С. 68.

8. Овчинников О.В. Центры сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в материалах на основе сульфидов цинка и кадмия / О.В. Овчинников [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2006: III Всерос конф., Воронеж, 8-14 окт., 2006 г.: материалы конф. — Воронеж, 2006. — Т. 2. - С. 586-588.
9. Latyshev A.N. Photostimulated anti-Stokes luminescence caused by metalorganic nanostructures adsorbed on the surface of ionic-covalent crystals / A.N. Latyshev [at all.] // Известия вузов. Физика. Приложение. — 2006. — Т. 49, № 10. — С. 258-261.
10. Латышев А.Н. Модельные нелинейные конденсированные среды для управления малыми световыми потоками / А.Н. Латышев [и др.] // Фундаментальная наука региону: сб. науч. работ по итогам выполнения проектов региональных конкурсов РФФИ 2003 и 2005 гг. по Воронежской области. — Воронеж, 2006. — С. 4-10.
11. Овчинников О.В. Антистоксова люминесценция твёрдых растворов  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  с адсорбированными молекулами органических красителей и малоатомными кластерами серебра / О.В. Овчинников [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2007. — Т. 74, № 5. — С. 617-621.
12. Леонова Л.Ю. Сенсibilизированная антистоксова люминесценция микрокристаллов  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  с адсорбированными молекулами органических красителей и малоатомными кластерами серебра / Л.Ю. Леонова [и др.] // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): междунар. конф., 10-20 окт. 2007 г.: докл. — Кемерово, 2007. — Т. 1. — С. 80-84.
13. Косякова Е.А. Антистоксова люминесценция твердых растворов  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  с адсорбированными молекулами органических красителей и малоатомными кластерами серебра / Е.А. Косякова [и др.] // Нанопотоника: симп., г. Черноголовка, 18-22 сент. 2007 г.: сб. тез. докл. — Черноголовка, 2007. — С. 63.
14. Овчинников О.В. Центры сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах твердых растворов  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  с адсорбированными молекулами красителя и малоатомными кластерами серебра / О.В. Овчинников [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. Оптика и спектроскопия. — 2008. — Т. 51, № 3. — С. 21-26.
15. Ovchinnikov O.V. Low-threshold transformation of frequency in solid solutions of  $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$  with adsorbed metal-organic clusters / O.V. Ovchinnikov [at all.] // International conference "Organic nanophotonics" (ICON-Russia 2009). Symposium "Molecular photonics": abstr., St. Petersburg, Russia, June 21-28 2009. — St. Petersburg, 2009. — P. 31.
- Работы 2, 9, 11, 14 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Подписано в печать 28.10.09. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 0,93  
Тираж 100 экз. Заказ 1726

Отпечатано с готового оригинала-макета  
в типографии Издательско-полиграфического центра  
Воронежского государственного университета.  
394000, Воронеж, ул. Пушкинская, 3.