

CdS 含量对(Zn,Cd)S:Cu, Cl 发光材料 光电子寿命的影响

田少华¹ 孙明生² 李志强³

(¹中国传媒大学理学院光电学系, 北京 100024; ²河北大学工商学院, 河北 保定 071000)
³河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 采用复合基质材料 ZnS 和 CdS, 制备了一系列黄色(Zn,Cd)S:Cu,Cl 粉末交流电致发光材料, 利用微波吸收介电法分别测量了 7 种(Zn,Cd)S:Cu,Cl 材料样品的光电子衰减过程。发现随着 CdS 含量的增加, 自由光电子寿命和浅束缚电子的寿命都有减小的趋势。分析认为发光材料基质中加入 CdS 后, 使导带底下降, 改变了晶体的禁带宽度, 使导带电子与价带空穴的复合几率增大, 从而使光电子和浅束缚电子寿命缩短。但由于受到浅陷阱的束缚, 浅束缚电子的寿命长于导带的自由电子寿命。

关键词 材料; ZnS; CdS; 光电子寿命; 微波吸收

中图分类号 O436 OCIS 160.2540 350.4010 文献标识码 A

Effect of CdS Concentration on Lifetime of Photoelectrons of (Zn, Cd) S:Cu, Cl Luminescent Materials

Tian Shaohua¹ Sun Mingsheng² Li Zhiqiang³

(¹Department of Electro-Optics, College of Science, Communication University of China, Beijing 100024, China)
²Industrial and Commercial College, Hebei University, Baoding, Hebei 071000, China
³College of Physice Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract The decay process of photoelectrons of (Zn,Cd)S:Cu,Cl luminescence materials after excitation with short pulse laser was investigated by using microwave absorption dielectric spectrum detection technique. It is shown that with the concentration of CdS increasing, the lifetimes of photoelectrons and shallow-trapped electrons have a descendent trend. Due to the factor that CdS arouses the descend of the conduction band bottom, it changes the forbidden bandwidth of the luminescent crystal and the combination rate of photoelectrons in conductive band and holes in value band increases, the lifetime of photoelectrons and shallow-trapped electrons is shortened. For the shallow traps shackling, the lifetime of shallow-trapped electrons is longer than that of photoelectrons.

Key words material; ZnS; CdS; photoelectron lifetime; microwave absorption

1 引言

ZnS是性能优良的半导体材料, 禁带宽度为3.54 eV, 广泛用于阴极射线显示、电致发光材料等^[1,2], 近年来还研制出了ZnS型半导体发光器件、半导体量子阱器件^[3-5]。CdS的禁带宽度为2.65 eV, 也是一种重要的半导体材料, 用于光导型光电探测器^[6-8], 熔于二元磷酸盐玻璃形成光学微腔^[9]等。在ZnS中掺杂适量的CdS可以改变Zn_{1-x}Cd_xS的禁带宽度, 对能级结构起到调节作用, 使导带底向下移动, 实现发光光谱的调整, 制备出多色化的发光材料, 能级结构的改变也会影响导带电子的衰减过程。

收稿日期: 2009-08-06; 收到修改稿日期: 2009-11-02

作者简介: 田少华(1979—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: tianshaohua@cuc.edu.cn

载流子运动过程对半导体性能有非常重要的影响,也是分析半导体微观动力学过程的重要概念。通过研究自由光电子衰减动力学过程,有助于更好地了解半导体晶体材料的能态结构以及发光动力学机制。本文通过微波介电吸收法测量了所制备的7种(Zn,Cd)S:Cu,Cl电致发光材料样品的光电子寿命和浅束缚电子寿命,分析不同的CdS含量对自由光电子寿命和浅束缚电子寿命的影响,从而进一步了解(Zn,Cd)S:Cu,Cl材料的能态、结构及发光动力学机制。

2 实验

图1为测量装置图,当激光脉冲照射微波腔内的样品时,电子从价带跃迁到导带,成为自由电子。自由电子在导带的迁移会影响微波腔电场的分布,引起微波介电强度的变化^[10~12]。理论计算表明,导带光生电子密度正比于由光生电子引起微波吸收信号的强度的变化值。

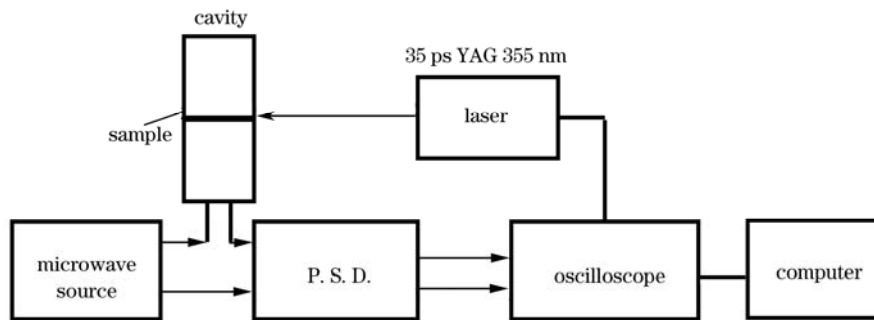


图1 微波介电谱测量装置
Fig.1 Diagram of the experimental setup

在微波场中,由于导带自由电子的位移引起电极化张量为

$$P_n = q_n x_n N_n / V, \quad (1)$$

式中 q_n , x_n 分别为 n 个载流的电荷和位移, N_n 为样品体积为 V 时的载流子数。由此引起的微波吸收功率的变化为

$$\Delta P = V_s E_s^2 e \mu \cdot \Delta n, \quad (2)$$

式中 E_s 为微波场, V_s 为样品体积, μ 为载流子迁移率, e 为电子电量, Δn 为光生载流子数密度。

测量装置采用脉冲宽度35 ps YAG激光器,激光波长355 nm,数字荧光示波器为Tek. 3052 (500 MHz)型,微波频率35 GHz,微波源功率为143 mW,微波腔的品质因数为 $Q=186$,带宽为1 GHz,系统的时间分辨率为1~2 ns。

在一定量的ZnS基质中,以CuSO₄的形式加入质量分数为0.15%的Cu离子作为激活剂,再加入质量分数分别为3%MgCl₂, 3%BaCl₂和2%NaCl作为助熔剂,将这种混合物盛放于密闭坩锅内,在1205℃的炉温下焙烧3 h。冷却后用蒸馏水冲洗,除去熔剂后使之干燥,得到ZnS:Cu, Cl电致发光材料样品。称取20 g干燥的ZnS:Cu,Cl放于一个大烧杯,加去离子水搅拌使其成糊状。加入一定含量的CdS,激活剂Cu(质量分数为0.15%)以硫酸铜溶液的方式加入,按质量比为5%称取硫酸锌一份,用去离子水溶解后,倒入大烧杯,搅拌均匀后置于烤箱中。在130℃左右烘烤12 h,自然冷却。将试剂置于玛瑙锅中研磨,研磨后的试剂放于洗净的石英坩锅中,将坩锅置于石英舟中,在硫气氛中730℃下灼烧2 h。退火后用氨络合法洗去材料表面过剩的Cu_sS。重复上述制备方法,得到CdS的质量分数分别为0, 3%, 5%, 7%, 9%, 15%, 17%的一系列(Zn,Cd)S:Cu,Cl电致发光样品材料。

3 结果与分析

添加质量分数为9%的CdS时,(Zn_{0.91},Cd_{0.09})S:Cu,Cl发光材料的自由光电子寿命的衰减曲线如图2(a)所

示。其纵坐标为微波吸收信号强度，信号强度与自由电子数密度成正比，横坐标为衰减时间。将微波吸收强度和时间的关系做成对数关系曲线，如图 2(b)所示。从衰减对数曲线可以看出，微波信号强度与衰减时间呈线性衰减关系，自由电子数密度正比于信号强度，可推断出导带光电子浓度 n 的衰减为指数衰减： $n \propto \exp(-t/\tau)$ ，其中 τ 为 1584 ns。

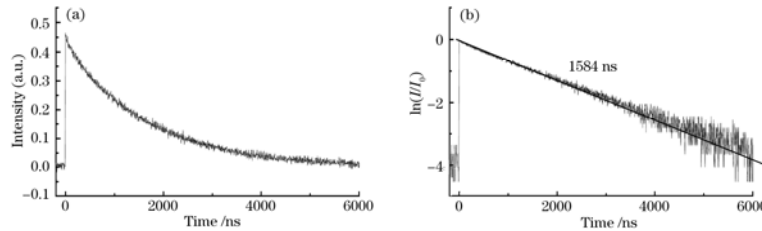


图 2 (Zn_{0.91}, Cd_{0.09})S:Cu, Cl 材料的自由光电子衰减曲线(Cu 的质量分数为 0.15%)
Fig.2 Decay curve for free photoelectrons of (Zn_{0.91}, Cd_{0.09})S:Cu, Cl [w(Cu)=0.15%]

添加质量分数为 9% 的 CdS 时，(Zn_{0.91}, Cd_{0.09})S:Cu, Cl 材料的浅束缚电子的衰减曲线如图 3(a)所示。其纵坐标为微波散射信号强度，信号强度与浅束缚电子数密度成正比，横坐标为衰减时间。浅束缚电子数也为单指数衰减过程，如图 3(b)所示，衰减寿命为 2074 ns。7 种样品的光电子寿命和浅束缚电子寿命衰减曲线相似，表 1 为 7 种不同的 CdS 掺杂量对应的光电子寿命和浅束缚电子寿命。

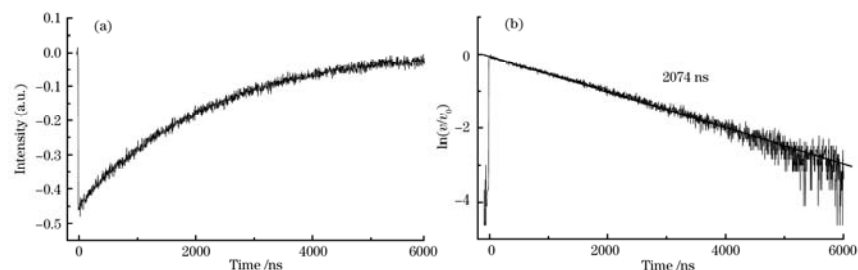


图 3 (Zn_{0.91}, Cd_{0.09})S:Cu, Cl 材料的浅束缚电子衰减曲线 (Cu 的质量分数为 0.15%)
Fig.3 Decay curve for the shallow-trapped electrons of (Zn_{0.91}, Cd_{0.09})S:Cu, Cl [w(Cu)=0.15%]

表 1 CdS 掺杂量对光电子寿命和浅束缚电子寿命的影响

Table 1 Influence of the doping content of CdS on the lifetime of photoelectrons and shallow-trapped electrons in (Zn,Cd)S:Cu, Cl

w(CdS) /%	Lifetime of photoelectrons /ns	Lifetime of shallow-trapped electrons /ns
0	1864	2144
3	1804	2203
5	1810	2200
7	1784	2183
9	1584	2074
15	1532	1977
17	1376	1888

图 4 为 CdS 掺杂量对自由光电子和浅束缚电子寿命影响的曲线图，可见随着 CdS 含量的增加，自由光电子寿命和浅束缚电子的寿命都有减小的趋势，CdS 的质量分数从 0 变化到 17%，相应的自由光电子衰减寿命从 1864 ns 下降到 1376 ns，相应的浅束缚电子的衰减寿命从 2144 ns 下降到 1888 ns。

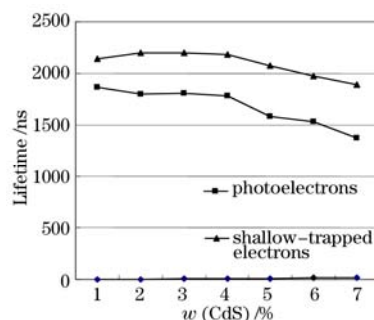


图 4 自由光电子和浅束缚电子寿命与 CdS 掺杂量的关系曲线
Fig.4 Dependent curve of photoelectrons and shallow-trapped electrons lifetime upon CdS doping content

分析认为, 由于 Cd^{2+} 离子对能带结构的影响, 基质中加入 CdS 后, 使导带底下降, 从而改变晶体的禁带宽度, 使导带电子与价带空穴的复合几率增大, 使光电子和浅束缚电子寿命减小。同时, 由于 Cd^{2+} 离子半径(0.097 nm)大于 Zn^{2+} 离子半径(0.074 nm), 随着 CdS 掺杂浓度的提高, Cd^{2+} 不断进入晶格取代 Zn^{2+} , 使得离子间的距离逐渐减小, 当离子间距离足够小(小于 1~2 nm)时, 离子相互作用, 发生浓度猝灭, 使光电子和浅束缚电子寿命降低。但由于受到浅陷阱的束缚, 浅束缚电子的寿命长于导带的自由电子寿命。

4 结 论

(Zn,Cd)S:Cu,Cl 粉末交流电致发光材料中, 随着 CdS 含量的增加, 自由光电子寿命和浅束缚电子的寿命都有减小的趋势, CdS 的质量分数从 0 变化到 17%, 相应的自由光电子衰减寿命从 1864 ns 下降到 1376 ns, 相应的浅束缚电子的衰减寿命从 2144 ns 下降到 1888 ns。

参 考 文 献

- 1 Zhao Hui, He Dawei, Wang Yongsheng *et al.*. Analytical band simulation of electric transport in ZnS thinfilm electroluminescent devices[J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(9): 1867~1872
赵 辉, 何大伟, 王永生 等. ZnS型薄膜电致发光器件输运过程的解析能带模拟[J]. *物理学报*, 2000, **49**(9): 1867~1872
- 2 V. Dimitrova, J. Tate. Synthesis and characterization of some ZnS_2 based thin film phosphors for electroluminescent device applications[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **365**(1): 1782~1785
- 3 Chikara Onodera, Tsunemasa Taguchi. Effect of carrier localization on optical gain formation in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ quantum wells [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(4): 1782~1785
- 4 J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen *et al.*. Synthesis of CdSe quantum dot ZnS matrix thin films via electrospray organometallic chemical vapor deposition[J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **195**(1): 564~568
- 5 Yang Yi, Li Hongyu, Shen Dezhen *et al.*. Optical properties of (CdZnTe, ZnS)/ZnTe compersite quantum wells structure[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2001, **22**(4): 329~333
羊 亿, 栗红玉, 申德振 等. (CdZnTe, ZnS)/ZnTe复合量子阱的光学特性研究[J]. *发光学报*, 2001, **22**(4): 329~333
- 6 Li Li, Lu Qisheng, Jiang Houman *et al.*. Photoconduction-type CdS detector irradiated by two laser beams[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 85~89
李 莉, 陆启生, 江厚满 等. 双光束组合激光辐照光导型CdS光电探测器的实验研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 85~89
- 7 Cheng Xiangai, Lu Qisheng, Ma Liqin *et al.*. Experimental study of HgCdTe (PV) detector irradiated by CW 1.319 μm laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 622~626
程湘爱, 陆启生, 马丽芹 等. 1.319 μm 连续波激光辐照PV型HgCdTe 探测器的实验研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(5): 622~626
- 8 Li Xiuqian, Cheng Xiangai, Wang Rui *et al.*. Investigation of thermal effect of HgCdTe detector with irradiation by off band CW CO_2 laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12): 1070~1074
李修乾, 程湘爱, 王 睿 等. 波段外CW CO_2 激光辐照HgCdTe探测器热效应研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(12): 1070~1074
- 9 Chen Fuyi, Jie Wanqi. Phosphate glass matrices prepared for optic Microcavity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1283~1287
陈福义, 介万奇. 光学微腔用磷酸盐玻璃基体的研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9): 1283~1287
- 10 Th. Müssig, G. Hegenbart. Microwave absorption technique investigations of $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ crystals[J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1994, **38**(3): 526~532
- 11 Th. Müssig. Principles of microwave absorption technique applied to AgX microcrystals[J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1997, **41**(2): 118~127
- 12 Yang Shaopeng, Li Xiaowei, Han Li *et al.*. Characteristic of photoelectron decay of silver halide microcrystals illuminated by a short pulse laser[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19**(3): 429~432