

# 玻璃中 CdS(Se) 微晶的光谱性质

张金山 千福熹 祁长鸿  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

实验测量了玻璃中 CdS(Se) 微晶的吸收光谱, 激发光谱和发射光谱, 并观察了 10~300 K 范围内, 温度对光谱性质的影响。把实验结果和相应晶体的测量结果作比较, 讨论了可能的发射机制。

关键词: CdS(Se) 微晶; 玻璃的光谱性质。

## 一、引 言

有关掺杂半导体玻璃的研究迄今已有不少的报道<sup>[1~7]</sup>。实验发现, 这类玻璃的许多性质在很大程度上和相应的半导体晶体相一致。例如两者都具有比较陡峭的光透过曲线; 吸收限的温度系数也十分接近。现在人们普遍认为掺杂半导体玻璃之所以具有这些特点, 是因为这类玻璃在热处理过程中形成了组成相同的半导体的相, 即半导体微晶。正是这些微晶对玻璃的光谱性质起了决定性的作用<sup>[8]</sup>。用高倍透射电镜, 小角度 X 射线散射(SAXS) 等方法也确实观察到了这类玻璃中的半导体微晶<sup>[8, 9]</sup>。并且发现随着玻璃热处理条件的不同, 晶粒大小亦不一样。

近几年来, 还发现了掺杂半导体玻璃也具有很好的非线性光学效应, 有可能作为比较理想的四波混频、激光调 Q 材料<sup>[10, 11]</sup>。甚至在某些方面这种应用比相应的晶体材料还要优越。用控制热处理条件的方法几乎可以实现这些玻璃吸收限从紫外到近红外的连续可调, 能适用于不同的波长。此外, 玻璃也比晶体易于生产和加工。

但是到目前为止, 对玻璃中半导体微晶性质的认识还是比较粗略的, 已有的实验多局限于吸收性质及温度对吸收的影响等, 并没有涉及到微晶内电子运动的性质。本文试图通过对掺杂 CdS(Se) 玻璃发射光谱、激发光谱及其温度效应的测量, 并和相应晶体的结果相比较, 来获得有关玻璃中 CdS(Se) 微晶内电子能级结构方面的性质。

## 二、实验装置及样品

实验用 Perkin-Elmer 公司的 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 光谱仪测量吸收光谱。激发光谱和发射光谱的测量则是在 Hitachi-650-60 型发光光谱仪上进行的。激发光谱由光谱仪自动校正后记录。发射光谱经由标准钨带灯标定光谱仪以后由微机校正(发光光谱仪对波长大于 600 nm 的发光不能自动校正)。低温是由 Air-Products 公司的闭路循环致冷器获得的。

实验中测量的样品都是经两面抛光,厚度为 2 mm 左右,掺杂情况见表。样品的基质玻璃组成为(wt%):

SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
64%	3%	13%	11%	9%

### 三、实验结果和讨论

#### 1. 吸收光谱

五种样品的透过曲线如图 1 所示。选取透过率最大值一半处的波长为样品的光吸收限,样品的厚度对吸收限有比较大的影响。对于同一样品,厚度愈薄,吸收限愈趋于短波。为了考察这种影响,还测量了不同厚度的 A1 样品的透过曲线。样品的吸收限和厚度之间基本上存在着线性关系(见图 1 插图),沿直线外推可以得到 A1 样品“零”厚度吸收限为 449 nm 左右。

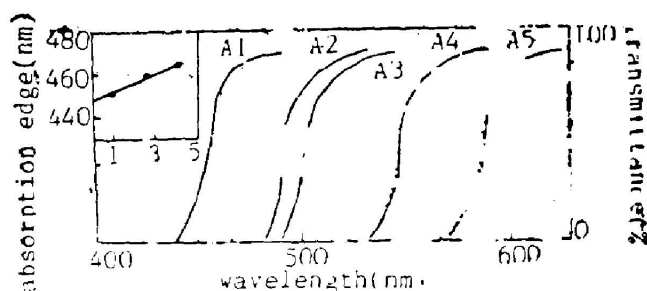


Fig. 1 Transmission spectra for all the samples. Insert: relationship between thickness and absorption edge for A1 sample

从图中可以看出,随着样品掺杂 Se 的含量的增加,吸收限向长波方向移动。我们知道, S 和 Se 的化学性质极其相似。在玻璃的热处理过程中, S、Se 和 Cd 能够形成和 CdS 单晶相似的混晶,只是随着 Se 的含量的增加,混晶的禁带宽度会变窄<sup>[12]</sup>。与之相应的禁带间光学跃迁的波长也就向长波方向移动。

#### 2. 激发光谱和发射光谱

所有样品在各自吸收限附近均有一个比较尖的激发峰。比这个尖峰的波长稍短是一个很宽的激发带,为讨论方便,称之为 E1 带。大约比 250 nm 短的波长还有一个激发带: E2 带。低温下激发光谱仍然存在这样几个带,但是随着温度的降低,尖峰强度的增加要慢得多,且峰值位置向短波方向略有移动(见图 2)。

实验还发现, A1、A2、A3 样品在比吸收限波长长的范围内有一个很宽的发射带-L 带;在吸收限附近有一弱的发射带-H 带。A4、A5 样品的发射光谱要复杂些,不过吸收限附近的发射带-H 带要比前面三种样品明显得多(图 3)。

对于所有样品,当用激发谱中 E1 带波长激发时, L 带发射的峰值强度随着温度的下降而增加; H 带的强度却随着温度的下降而减弱,并且当温度下降到一定时, H 带会完全消失。用激发谱中的尖峰波长激发时, L 带的峰值强度随温度却有比较复杂的变化。从室温

Table Doping and experimental results at R. T. for all samples

Sample	A1	A2	A3	A4	A5	
Doping (wt%)	CdS 1.4 Se 0.002	CdS 1.05 Se 0.07	CdS 1.05 Se 0.07	CdS 0.15 Se 0.15	CdS 0.125 Se 0.25	
Absorption edge (eV)	2.73	2.53	2.48	2.23	2.12	
Excitation peak (eV)	2.74	2.62	2.56	2.32	2.30	
Emission peak (eV)	H-band	2.72	2.61	2.56	2.32	2.16
	L-band	2.08	1.80	1.80	2.10 1.69	1.54

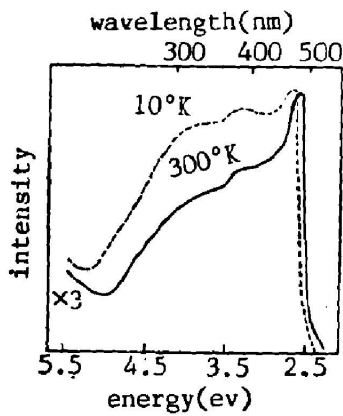


Fig. 2 Excitation spectra at different temperatures for A3 sample

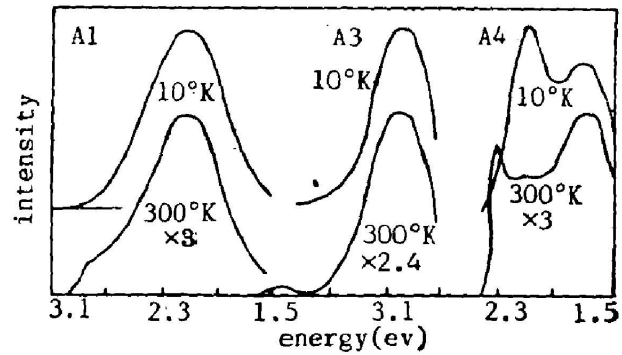


Fig. 3 Emission spectra at different temperatures for A1, A2 and A3, samples

开始, 随着温度的下降, L 带的强度有所增加。但是当温度下降到一定时, 随着温度的进一步下降, 发射强度却开始减弱(图 4)。

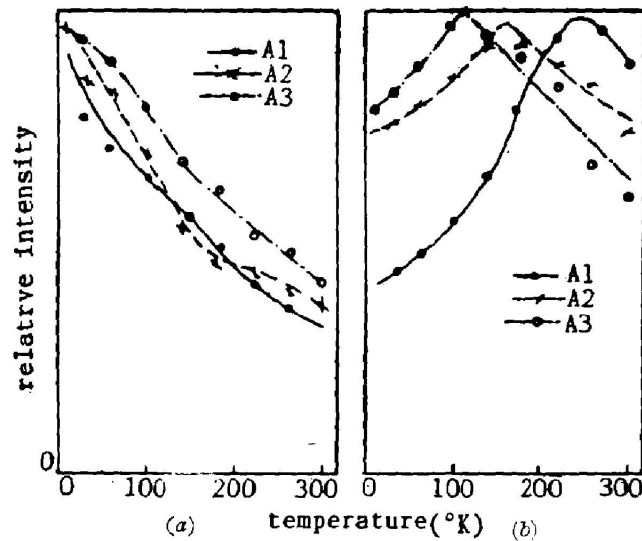


Fig. 4 Dependences of L-band emission intensity of temperature for A1, A2, and A3 samples, excited with the wavelength of: a) wide band; b) sharp peak, respectively

M. R. Brown 等<sup>[13]</sup>曾报道了没有掺杂的 CdS 单晶的激发光谱,发现在吸收限附近也有一个很强的激发尖峰,这个尖峰被归因于受主能级到导带的跃迁。将晶体的结果和我们得到的玻璃样品的结果比较,从两者尖峰的形状及峰值所处的位置看,可以认为玻璃中 CdS(Se)微晶的激发谱尖峰的来源相同。这样我们就可以解释激发谱随温度的变化。事实上,众所周知半导体受主能级和价带相连接,其束缚能一般在十几个到几十个毫电子伏特。价带中的电子通过热激发往往就可以跃迁到受主能级上去。当有合适波长的光照射时,受主上的电子还可以进一步激发到导带。导带中的这些电子再以一定的途径通过辐射跃迁或无辐射跃迁回到基态。显然温度愈高,热激发到受主上的电子就愈多,这样受主电子向导带的跃迁就更加有效。反之亦然。图 2 的结果正说明了这一点。至于激发谱中的 E1 带,由于其能量比微晶的禁带宽度(一般地,可以粗略地认为禁带宽度和吸收限能量相等)要大很多,它是由价带向导带的跃迁引起的。

发射谱中 L 带的峰值能量比禁带宽度要小很多。参考晶体的实验结果<sup>[13~15]</sup>,可以认为 L 带是由禁带内施主能级上的电子和受主能级上的空穴复合产生的。不过这里 L 带的半宽度特别宽(0.4~0.7 eV),比晶体中施主和受主复合发光的半宽度(0.2~0.3 eV)<sup>[14]</sup>几乎要宽一倍,前者几乎不随温度变化(图 5)。产生这种结果可能是由于以下原因:玻璃在热处理过程中,不可能所有的 CdS(Se)微晶都一般大小,肯定会对某一最可几半径存在着一定的分布。而数值计算结果表明<sup>[16]</sup>,微晶的半径不同时,其电子运动性质也不尽相同。考虑到各种可能半径的微晶,不管是受主能级还是施主能级均会展开为一个带。反映在发射光谱上,就是发射带变得十分宽,且这种加宽对温度的依赖性很小。

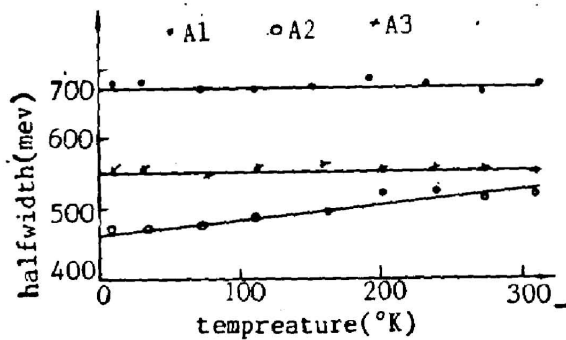


Fig. 5 Dependences of L-band halfwidth on temperature for A1, A2, and A3 samples

的,即在导带底存在着某些浅能级,低温下电子束缚在这些能级上,然后经无辐射跃迁回到基态或转移给其他的中心。从理论上讲,如果真的是这种机制在起作用,则 H 带的强度和温度的倒数成指数关系。但由于 H 带比较弱,实验中无法准确地观察到这种量的变化。还有一点必须指出,从表中所列的结果可以看出,除 A1 样品外,其他样品 H 带的峰值位置却比各自吸收限的能量还要高。这可能是由于我们用来测量吸收的样品太厚,致使吸收限的能量偏低。对于吸收限已经外推到“零”厚度的 A1 样品,就不存在这种现象。

综合上面的讨论,可以进一步分析用 E1 带波长激发和用尖峰波长激发时, L 带强度的不同温度效应。当用 E1 带波长激发时,由于能量较大,电子从价带跃迁到导带。因为晶格振动对电子的跃迁会发生影响,温度升高时,处于激发态上的电子会由于热运动的加强,无辐射跃迁到基态的几率会增加,相应地辐射跃迁几率减小。即随着温度的升高,发光会减

弱。很可能由于激发电子的热分布造成

H 带的峰值位置和各自激发谱尖峰的峰值位置几乎相等。根据上面对激发谱尖峰的理解, H 带被认为是由导带中的电子和束缚在受主能级上的空穴复合产生的。至于说为什么 H 带的强度随着温度的下降而减弱? 在这里还不能给出一个肯定的解释。

弱。但是当用尖峰波长激发时,第一步电子要从受主能级向导带跃迁,因此受主能级上电子的数目将首先影响到发光的强弱。温度升高,受主能级上电子增数多,发光变强。可是当温度增加到一定时,受主能级上的电子数达到了饱和,这时上面讨论到的晶格振动对电子跃迁的影响又占主导地位,即当温度进一步上升时,发光会变弱。也就是说在发光强度对温度的关系图上有一温度的转折点。

### 3. 基质玻璃的光谱性质

用激发谱中 E2 带波长激发时,样品的发射光谱和上述发射光谱完全不同,但五种样品之间的这种发光却十分相似。为此我们测量了基质玻璃的光谱性质。实验结果表明,基质玻璃在比 300 nm 短的波长有很强的吸收。用其激发,基质玻璃的发光和样品的发光基本上是一样,两者在强度及强度对温度的依赖关系上也十分吻合。

## 四、小 结

通过实验发现了玻璃中 CdS(Se)微晶光谱性质的某些特点。微晶的激发光谱是由一个在吸收限附近的尖峰和短波方向上的一个宽带组成的。随着温度的降低,尖峰强度的增加比宽带要慢得多。前者被归结为受主电子向导带跃迁引起的,后者则是价带和导带之间电子跃迁产生的。

室温下发射光谱有两个或三个谱带。其中能量较高的 H 带的峰值位置和激发谱尖峰的位置几乎相同,且这个带随着温度的下降而减弱,直至消失。低能的 L 带比吸收限能量低很多。用不同激发带的波长激发时,L 带的强度有不同的温度效应。H 带被认为是导带电子和束缚在受主上的空穴复合产生的,L 带则是施主和受主的复合发光。此外,还发现 L 带的半宽度特别宽,且几乎不随温度发生变化。这是由于玻璃中 CdS(Se)微晶大小的不均匀性造成的。

陈学贤同志提供了部分实验样品,陈丽娜同志帮助测量了吸收光谱,在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] W. A. Weyl; *Colored Glasses*, (Society of Glass Technology, Sheffield, 1955), 308.
- [2] 黄熙怀;《硅酸盐学报》,1962, 1, No. 2 (May), 98.
- [3] 王世焯,杨广治;《硅酸盐学报》,1982, 10, No. 2 (Jun), 190.
- [4] 盛连根,朱亚娟,陈学贤;《硅酸盐学报》,1983, 11, No. 3 (Sep), 257.
- [5] 陈学贤,盛连根,朱亚娟;《光学学报》,1984, 4, No. 9 (Sep), 832.
- [6] F. G. West-Oram; *Glass Tech.*, 1976, 17, No. 3 (Mar), 90.
- [7] 53
- [8] Wen Shulin, Feng Jingwei; *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, 4, No. 5 (May), 568.
- [9] J. A. Williams, G. E. Rindone *et al.*; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1981, 64, No. 12 (Dec), 702.
- [10] R. K. Jain, R. C. Lind; *J. Opt. Soc. Amer.*, 1983, 73, No. 5 (May), 647.
- [11] B. Danielzik, K. Nattermann *et al.*; *Appl. Phys. B*, 1985, 33, No. 1 (Oct), 31.
- [12] E. T. Handelman, W. Kniser; *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, No. 12 (Dec), 3519.
- [13] M. R. Brown, A. F. J. Cox *et al.*; *J. Lumin.*, 1970, 3, No. 1 (Apr), 96.
- [14] O. Goede; *Phys. Stat. Sol.*, 1968, 28, No. 2 (Aug), K167.
- [15] I. B. Ermolovich, G. I. Matvievskaja *et al.*; *J. Lumin.*, 1975, 10, No. 1 (Apr), 53.
- [16] 张金山,干福熹;待发表。

## **Spectral properties of CdS(Se) micro-crystallites in glasses**

ZHANG JINSHAN, GAN FUXI AND QI CHANGHONG

*(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)*

(Received 30 March 1987)

### **Abstract**

The absorption, excitation, and emission spectra of CdS(Se) microcrystallites in glass are measured, and their temperature dependences from 10 K to 300 K are obtained. The results are compared with the reported results for correspondent crystals. The possible transition mechanism is discussed.

**Key words:** CdS(Se) crystallite; spectral properties of glasses.