

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ САМАРИЯ В СУЛЬФИДНЫХ И ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ

А.А. Золотовский, В.Е. Родионов

Институт физики полупроводников НАН Украины,

Квантово-химическим методом рассчитаны энергетические уровни комплексов самария в сульфидных и оксидных матрицах и интенсивности люминесцентных переходов. Идентифицированы наиболее яркие переходы (в нашей работе они отличаются от традиционных). Проанализирована зависимость интенсивностей и доля интенсивности суммарного красного излучения кластера от его состава, симметрии и геометрии.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов (РЗИ) в различных матрицах интенсивно изучаются в настоящее время на эмпирическом и теоретическом уровнях в связи с широким использованием их в различных оптоэлектронных устройствах. При этом отмечается повышенный интерес к исследованию поведения РЗИ в сульфидах, селенидах и оксидах *d*-металлов как перспективных систем для получения высокоэффективных люминофоров различного назначения.

В настоящей работе исследуется люминесценция различных материалов, легированных оксидом и фторидом самария. Экспериментальные данные по люминесценции вышеупомянутых систем интерпретируются на основе теоретического моделирования люминесценции кластеров оксида и фторида самария в решетке оксида индия.

В данной работе для расчета вероятностей и интенсивностей оптических переходов иона (Sm^{3+}) в кристаллической матрице используется метод молекулярных орбиталей как линейных комбинаций атомных орбиталей в рамках приближения Рутана. Использование данного метода позволяет последовательно и наиболее просто учесть влияние симметрии окружения иона, варьирование состава и геометрии этого окружения на оптические свойства иона.

В качестве моделей для описания поведения иона самария в матрицах выбраны кластеры, содержащие ион Sm^{3+} в центре кластера, окруженный лигандными атомами серы, кислорода и фтора. Нескомпенсированность заряда вследствие обрыва связей, а также заряда рассматриваемого кластера учитывалась введением эффективного компенсационного потенциала.

При этом существенно, что если при вычислении энергетических уровней гамильтониан и локальные плотности зарядов могут аппроксимироваться сферически симметричными функциями, то при расчёте вероятностей люминесцентных переходов такое приближение неприемлемо, поскольку вклад в вероятность люминесцентного перехода вносится именно отклонением от сферической симметрии.

В связи с этим при энергетических расчётах были использованы две координационные сферы. Гамильтониан и локальные плотности зарядов аппроксимировались сферически-симметричными функциями, в то время как при расчёте вероятностей переходов использовалась только первая координационная сфера, но матричные элементы гамильтониана, интегралы перекрытия и матричные элементы электрических дипольных переходов вычислялись без каких-либо предположений о сферической симметрии гамильтониана и локальных плотностей заряда. Таким образом, квантово-химическая задача построения одноэлектронных орбиталей решалась дважды с различными допущениями.

ОПИСАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

По вышеописанной схеме методом, описанным в [1], рассчитаны вероятности и интенсивности излучения комплексов самария для наиболее ярких переходов кластеров $\text{ZnS}:\text{SmF}_3$, SmF_3 и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3$.

На рис. 1, 2 и 3 показаны люминесцентные спектры для $\text{ZnS}:\text{SmF}_3$, SmF_3 и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3$ соответственно: 1 — экспериментальный спектр (сплошная линия), 2 — теоретический спектр (пунктирная линия).

Погрешность в определении длин волн (при сопоставлении с экспериментом) не более 10...15 нм (10^2 см^{-1} или 10^{-2} эВ). Погрешность в определении абсолютных интенсивностей для $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3$ по сравнению с экспериментом (фотолюминесценция) меньше 10%. В остальных случаях, где экспериментально определялась электролюминесценция, погрешность составляет 15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные позволяют проследить зависимости

- положения энергетических уровней;
- интенсивности в ряду вещество — кластер — строение — симметрия.

Для кластеров Sm^{3+} в оксидных матрицах наиболее яркие переходы в ZnO и более красные в In_2O_3 .

В сульфидных матрицах более яркие переходы в ZnS и более красные в CdS. Таким образом, уменьшение расстояния приводит к возрастанию интен-

сивностей и уменьшению вклада красных переходов.

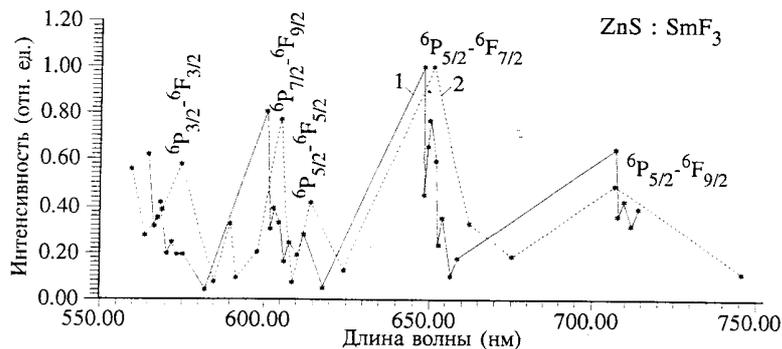


Рис. 1. Спектр люминесценции ZnS:SmF₃: сплошные линии (1) – эксперимент; пунктирные (2) – теория

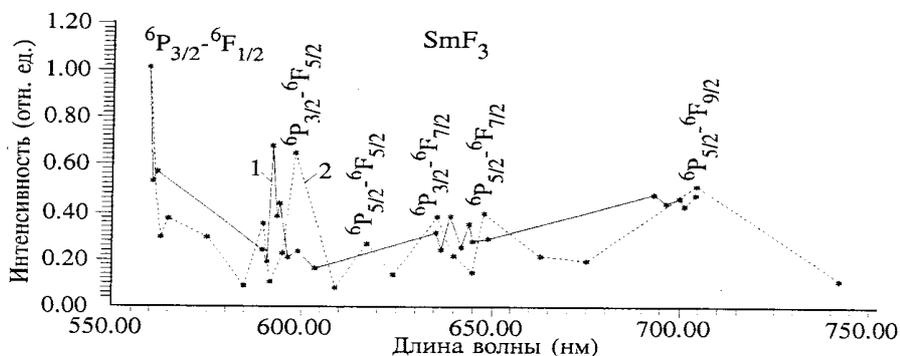


Рис. 2. Спектр люминесценции SmF₃: сплошные линии (1) – эксперимент; пунктирные (2) – теория

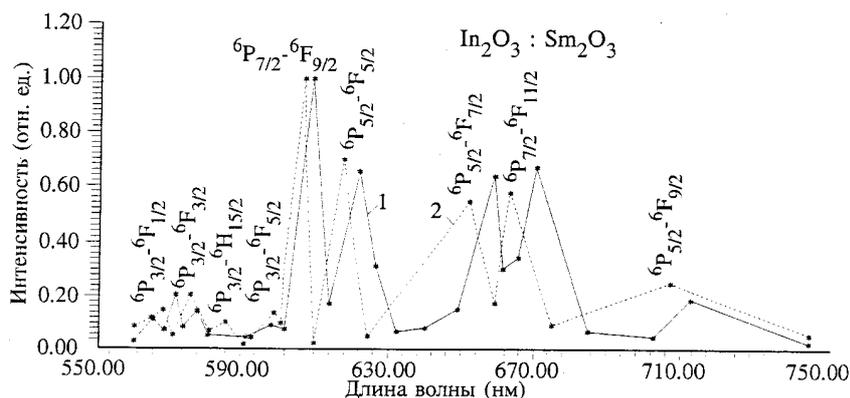


Рис. 3. Спектр люминесценции In₂O₃:Sm₂O₃: сплошные линии (1) – эксперимент; пунктирные (2) – теория

Сравнение межатомных расстояний в указанных матрицах позволяет сделать вывод о том, что возрастание интенсивностей и уменьшение вклада красных переходов в суммарную интенсивность связано, прежде всего, с изменением межатомных расстояний в рассматриваемых кластерах. Кроме того,

уменьшение межатомных расстояний $M-X$ (металл — лиганд) приводит к возрастанию энергии перехода (сдвигу в сторону более коротких волн).

Анализ влияния строения кластеров на люминесценцию показывает, что замена фтора (F) на кислород (O) или серу (S) в рассматриваемых кластерах

приводит к уменьшению интенсивностей. Это, видимо, связано с ростом ионных и ковалентных радиусов лигандов, что приводит к уменьшению эффекта перекрывания AO с AO центрального редкоземельного иона.

В то же время для кластеров SmX_2F_2 ($X = O, S$) относительная доля красного излучения больше, чем для кластеров SmF_3 и SmX_3F . Последнее указывает на зависимость интенсивности излучения от симметрии.

Полученные результаты наглядно показывают плодотворность рассматриваемого авторами квантово-химического кластерного подхода к решению вопросов люминесценции с участием редкоземельных ионов в различных полупроводниковых матрицах, о чём свидетельствует высокая точность расчётов

энергии переходов, наглядность и простота анализа полученных результатов. Ещё одной отличительной особенностью рассматриваемой методики расчёта является то, что она позволяет наиболее точно и полно учесть влияние на энергетическое положение и интенсивности переходов таких факторов, как тепловые колебания решётки, динамические и релаксационные эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

І.А.А. Золотовський, М.Я. Рахлін, В.Е. Родионов, А.К. Савін. *Исследование люминесценции оксида индия, легированного самарием* //Деп. в ГНТБ Украины 22.04.96. № 992-Ук 96.

МОДЕЛЮВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОМПЛЕКСОВ САМАРІЯ У СУЛЬФІДНИХ ТА ОКСИДНИХ МАТРИЦЯХ

А.А. Золотовський, В.Е. Родионов

Квантово-механічним методом обчислено енергетичні рівні комплексів самарія у сульфідних і оксидних матрицях та інтенсивності люмінесцентних переходів. Ідентифіковано найбільш яскраві переходи (у цій роботі вони відрізняються від традиційних). Проаналізовано залежність інтенсивностей та долі інтенсивності сумарного червоного випромінювання кластера від його складу, симетрії та геометрії.

SIMULATION OF LUMINESCENCE OF SAMARIUM COMPLEX ON SULFIDE AND OXIDE MATRIX

A.A. Zolotovskiy, V.E. Rodionov

Energy level and intensity of luminescence transition of samarium complex on sulfide and oxide matrix was calculated by the quantum chemical methods. More light transition (in our paper its single out from other was identified). Dependence of intensity and its red part on cluster irradiation was analyzed according to composition, symmetry and geometry.