УДК 535.37
© 1992

ПРИМЕСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS : O ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ФОТО- И СТРИМЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

А. Л. Гурский, Е. В. Луценко, Н. К. Морозова, Г. П. Яблонский

В результате изучения разрешенных во времени спектров и кинетики высвечивания синей фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ZnS : O при различных уровнях возбуждения и температурах сделан вывод, что это излучение обусловлено донорно-акцепторной рекомбинацией, связанной с кислородными центрами. Предложена модель рекомбинации, основанная на предположении, что возникающие при высокой концентрации кислородные пары O_S—O_S могут образовывать акцепторные состояния, а синяя полоса излучения 420 нм возникает при рекомбинации с участием доноров Zn_i и акцепторов O_S—O_S. Оценка энергии ионизации кислородного акцептора составляет ~0.85 эВ.

Сульфид цинка — один из наиболее эффективных примесных люминофоров. В работе [1] с единых позиций рассмотрены вопросы, связанные с влиянием кислорода, всегда присутствующего в ZnS, на его оптические свойства. В частности, была исследована синяя полоса люминесценции специально не активированного посторонними примесями ZnS в районе 420—450 нм, связываемая с рекомбинацией на кислородных центрах. Однако вопросу о механизме рекомбинации на таких центрах не было уделено достаточного внимания.

Настоящая работа посвящена исследованию примесной люминесценции монокристаллов ZnS : O при возбуждении лазерным излучением и электрическим полем с целью получить дополнительную информацию о механизмах рекомбинации на кислородных центрах.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы сульфида цинка были выращены из расплава с разным содержанием кислорода от $N < 10^{18}$ до $N \sim 1.10^{20}$ см$^{-3}$ (по данным химического анализа). Для оптического возбуждения использовались сколы образцов.

Предварительные опыты показали, что в образцах с $N \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ синяя полоса ФЛ не наблюдалась, а при $N = 10^{19}$ см$^{-3}$ интенсивность ее была в несколько раз меньше, чем в образцах с $N = 10^{20}$ см$^{-3}$. Все измерения были проведены на кристаллах с самой высокой концентрацией кислорода.

Фотолюминесценция возбуждалась импульсным излучением азотных лазеров ЛГИ-21 и ЛГИ-505 ($P = 1$ и 40 кВт соответственно, $\lambda = 337.1$ нм) и непрерывным излучением гелий-кадмиевого лазера ЛГ-70 ($P = 0.5$ мВт, $\lambda = 325$ нм). ФЛ регистрировалась как интегрально по времени, так и с временным разрешением. Для снятия спектров применялась установка, включавшая дмфракционный монохроматор, ФЭУ и цифровой вольтметр либо цифровой стробоскопический осциллограф, работающие под управлением микро-ЭВМ. Установка позволяла регистрировать интегральные и разрешенные во времени спектры, а также кинетику свечения на различных длинах волн.

В качестве электровозбуждения использовались стримерные разряды [2], позволяющие получать в объеме кристаллов высокие уровни возбуждения. В этом случае применялись монокристаллы в виде параллелепипедов размером 0.5 × 0.7 × 1.2 см с плоскостями граней {110}, {1$\bar{2}$1} и {111}. Стримерная люминесценция (СЛ) регистрировалась фотографически с помощью спектрографа. Измерения ФЛ и СЛ велись при температуре жидкого азота и комнатной.

2. Результаты исследований

2.1. Интегральные спектры ФЛ и СЛ. В общем случае максимумы интегральных спектров ФЛ (рис. 1, кривые *1*, *6*, *9*) и СЛ (кривые *2*, *7*) не совпадают. Все полосы излучения находятся достаточно далеко от края поглощения (кривые *4*, *5*).Из сравнения спектра пропускания ZnS : O (кривая *4*) со спектром пропускания относительно чистого по кислороду образца (кривая *5*) можно предположить, основываясь на результатах [1], что концентрация кислорода в ZnS : O (~10^{20} см$^{-3}$) достаточна для образования ближних O_S—O_S пар (край поглощения, формируемый этими центрами, находится около 380 нм при 77 K) [1]. Для оценки уровня возбуждения, достигаемого в каналах стримерных разрядов, была измерена зависимость спектрального положения максимума ФЛ от интенсивности возбуждения $I_в$ (рис. 2, *а*). Максимум спектра ФЛ в диапазоне $I_в$ от 0.5 кВт/см^2 до 10 МВт/см^2 смещается в сторону коротких волн линейно с увеличением логарифма $I_в$. Спектральное положение максимума СЛ при 300 K соответствует уровню однофотонного оптического возбуждения $I_в$ = 5 МВт/см^2.

В диапазоне амплитуд возбуждающих электрических импульсов U = 20—80 кВ спектры стримерного излучения, выходящего вдоль оси канала и перпендикулярно

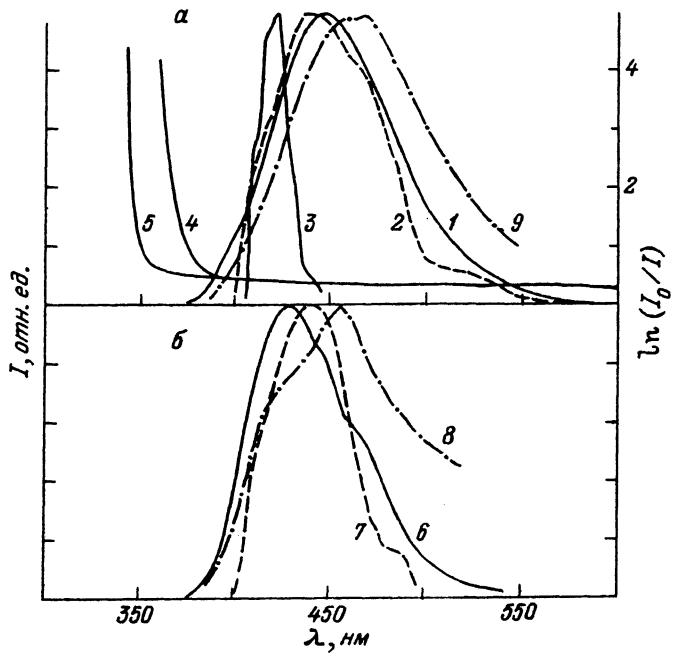

Рис. 1. Спектры ФЛ при импульсном возбуждении с $I_в$ = 0.5 МВт/см^2 (*1*, *6*), непрерывном возбуждении (*8*, *9*), стримерного излучения вдоль (*3*) и поперек канала разряда (*2*, *7*), а также спектры пропускания монокристаллов ZnS : O (*4*) и нелегированных образцов (*5*) при 300 (*а*) и 77 K (*б*).

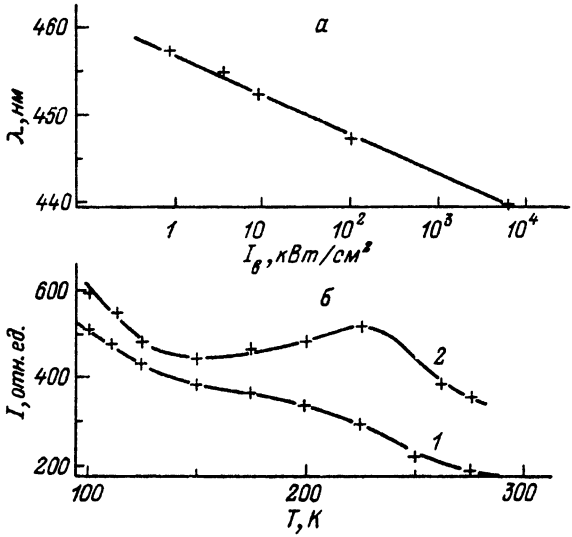

Рис. 2. Зависимость положения максимума синей полосы излучения от $I_в$ при 300 К (*а*) и интегральной интенсивности ФЛ от температуры (*б*).

$I_в$, кВт/см^2: *1* — 10, *2* — 1000.

ей, практически одинаковы. При $U > 85$ кВ наблюдается резкий рост интенсивности излучения, выходящего вдоль канала разряда, смещение максимума спектра на 20 нм в сторону коротких волн и сужение полосы излучения (рис. 1, кривая *3*). Такие изменения свидетельствуют о появлении стимулированного излучения.

При 77 К максимум спектра СЛ (рис. 1, кривая *7*) сдвинут примерно на 15 нм в длинноволновую сторону относительно полосы ФЛ при импульсном возбуждении (кривая *6*). При этой температуре (в отличие от 300 К) положение максимума полосы ФЛ при $I_в = 30$, 150 и 500 кВт/см^2 остается практически постоянным.

Зависимость интенсивности излучения синей полосы от температуры для двух уровней возбуждения показана на рис. 2, *б*. Эта зависимость становится немонотонной при возрастании $I_в$, образуя максимум в области $T \sim 220$ К (рис. 2, кривая *2*).

При непрерывном возбуждении максимумы спектров излучения сдвинуты на 15—20 нм в длинноволновую сторону как при температуре жидкого азота, так и при комнатной (кривые *8*, *9* на рис. 1).

2.2. Кинетика и разрешенные во времени спектры ФЛ. Форма кривых затухания ФЛ на различных длинах волн (рис. 3) свидетельствует о том, что при 300 К коротковолновое крыло излучения формируется в основном за счет быстро спадающей компоненты в начале импульса, а по мере продвижения в длинноволновую область все больше становится вклад в спектр компонент с большими временами затухания. При понижении температуры до 80 К резко возрастает вклад в общую интенсивность быстрозатухающей компоненты с одновременным уменьшением времени ее затухания (ср. кривые *1* и *3* на вставке рис. 3). При 80 К эта компонента формирует не коротковолновое крыло, а область максимума спектра. Рост относительной интенсивности быстрозатухающих компонент наблюдается и при увеличении уровня возбуждения (ср. кривые *1* и *2* на вставке).

Логарифмирование кривых затухания ФЛ показало, что кинетика затухания имеет неэкспоненциальный характер и ее довольно трудно аппроксимировать,

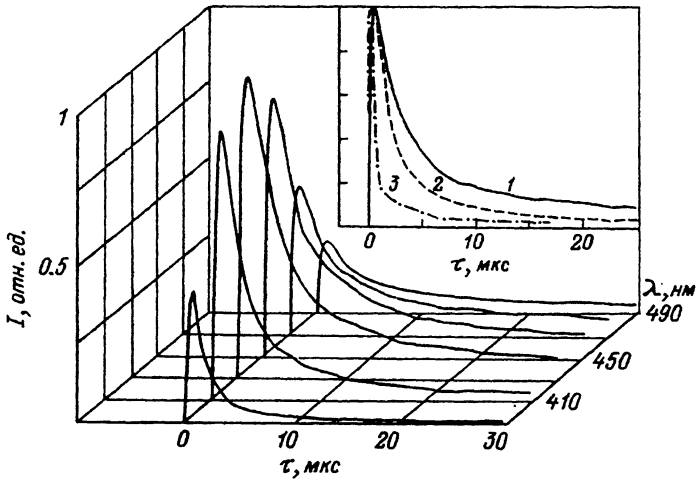

Рис. 3. Кинетики затухания импульсов ФЛ на различных длинах волн, $I_в = 40$ кВт/см^2.

На вставке — форма импульсов ФЛ на λ_{max}: $T = 300$ (*1*, *2*), 77 К (*3*); $I_в$, кВт/см^2: *1*, *3* — 40, *2* — 4000.

например, отрезками экспонент. Можно только условно выделить быстрый начальный и медленный последующий участки. Влияние температуры проявляется более всего на начальном этапе затухания ФЛ, когда уровень возбуждения еще достаточно высок.

На рис. 4 приведены разрешенные во времени спектры ФЛ, снятые при 80 (*а*, *б*) и 300 К (*в*, *г*), при $I_в = 40$ кВт/см^2 (*а*, *в*) и 4 МВт/см^2 (*б*, *г*). Общим для всех спектров является сдвиг максимума в длинноволновую сторону с ростом $I_в$ при малых временах задержки регистрации относительно лазерного импульса, в отличие от интегральных спектров. Заметно также уширение полосы излучения при больших $I_в$, особенно при 300 К (рис. 4, *г*). С течением времени максимум спектра смещается в длинноволновую область.

3. Обсуждение результатов

Как известно, кислород в сульфиде цинка является изоэлектронной примесью. Такая примесь может обнаруживать как донорные, так и акцепторные свойства [3], захватывая экситоны и свободные носители силами кулоновского потенциала, за меру которого в соединениях A^2B^6 принимают обычно разность электроотрицательностей для соответствующих атомов. Отметим, что эта разность для пары O—S наибольшая по сравнению с другими парами изовалентного анионного замещения в халькогенидах цинка. Поэтому кислород в ZnS должен образовывать уровни захвата. В [1] развита соответствующая энергетическая модель таких центров, учитывающая образование пар при больших концентрациях кислорода и предполагающая, что эти пáры создают ловушки возбуждений с глубиной залегания около 0.6 эВ. С точки зрения такой модели, зависимость спектрального положения максимума синей полосы от уровня возбуждения, температуры и времени может определяться «переключением» преимущественно активных уровней кислородных пар A_1^p, A_2^p в вюрцитной и сфалеритной позициях [1]. Рекомбинация с уровней A_2^p, A_1^p (вюрцит), A_2^p, A_1^p (сфалерит) должна давать полосы излучения с максимумами 414.6, 420.4, 424.7, 431.2 нм, появление которых может носить последовательный характер, объясняющий изменение спектров на начальных этапах процесса высвечивания (рис. 4). При этом, однако, не ясны

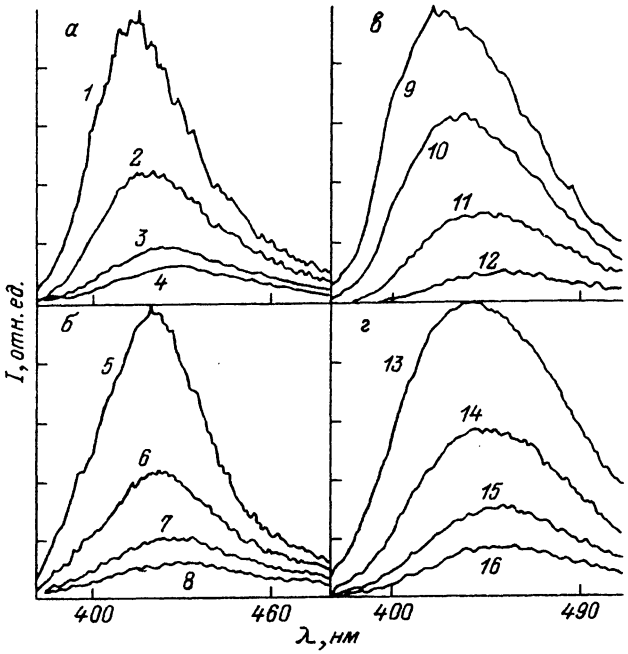

Рис. 4. Спектры ФЛ, разрешенные во времени, при 80 (*а*, *б*) и 300 К (*в*, *г*).

I_B = 40 кВт/см^2 (*а*, *в*) и 4 МВт/см^2 (*б*, *г*). Время задержки регистрации относительно максимума импульса, мкс: 0 (*1*, *5*, *9*, *13*), 1.5 (*2*), 4.5 (*3*), 7.5 (*4*), 1 (*6*), 2 (*7*), 3.5 (*8*), 3 (*10*, *14*), 7 (*11*, *15*), 30 (*12*, *16*).

причины очередности высвечивания пар в сфалеритной и вюрцитной позициях, отсутствия в спектрах коротковолновых полос, соответствующих набору состояний A_3^p и выше. Кроме этого, в спектрах излучения исследованных нами образцов отсутствовали полосы излучения связанных экситонов, характерные для изоэлектронных центров захвата [4], поскольку концентрация центров в нашем случае 10^{18}—10^{20} см$^{-3}$. Из формы полосы излучения при 77 К и кривых затухания люминесценции видно, что полоса излучения кислородных центров не является элементарной, однако спектральное положение ее компонент не полностью коррелирует с системой уровней A_f^p [1]. В то же время все наблюдаемые нами закономерности, характеризующие синюю полосу свечения в кристаллах ZnS : O, а именно логарифмическая зависимость спектрального положения максимума интегрального спектра от I_B, сдвиг максимума спектров свечения в длинноволновую сторону в процессе затухания люминесценции и при непрерывном возбуждении, рост вклада коротковолнового крыла при увеличении уровня возбуждения и понижении температуры, а также неэлементарная кинетика затухания ФЛ, характеризующаяся наличием нескольких участков с различными, притом достаточно большими (микросекунды и десятки микросекунд), временами затухания, типичны для донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР) [5—7].

Согласно выводам работы [8], в которой было показано, что изоэлектронные атомы кислорода в ZnSe могут играть роль акцепторов с энергией ионизации E_A = 0.08 эВ, можно предположить, что кислородные центры в ZnS образуют акцепторные состояния. Роль донорного центра играет, скорее всего, междоузельный цинк, присутствие которого в значительной концентрации характерно для монокристаллов ZnS : O [1]. В нашем случае оценка энергии ионизации акцептора из спекров ФЛ в конце ее затухания с точностью до энергии куло-

новского взаимодействия, составляющей величину порядка 20 мэВ [8], дает значение ~0.85 эВ, если принять величину ширины запрещенной зоны E_g = 3.82 эВ [1], а глубину донорного уровня $E_д$ = 0.1 эВ (для Zn_i) [9]. Можно предположить, что акцепторное состояние в этом случае образуется не отдельными атомами кислорода, а ближними O_S—O_S пáрами, поскольку для отдельных атомов типичны значения энергии ионизации акцепторных центров в кубической решетке, не превышающие 175 мэВ [10]. Большие энергии ионизации доноров и акцепторов приводят к слабому температурному тушению фотолюминесценции (рис. 2, *б*).

Структура спектра и кинетика излучения могут определяться несколькими акцепторными состояниями, образованными разными пáрами с различной их концентрацией [1].

Спектральное положение полос излучения в интегральных спектрах ФЛ и СЛ определяется конкуренцией по меньшей мере трех процессов: коротковолновым сдвигом с ростом $I_в$, длинноволновым сдвигом с ростом концентрации возбужденных носителей заряда, который хорошо виден на разрешенных во времени спектрах (кривые *1*, *5*, *9*, *13* на рис. 4), и, возможно, температурным длинноволновым сдвигом из-за локального разогрева решетки при термализации плотной электронно-дырочной плазмы, образующейся при мощном оптическом возбуждении. В зависимости от соотношения интенсивностей быстрой и медленной компонент будет преобладать тот или иной механизм смещения максимума интегрального спектра с ростом $I_в$. Так, при 300 K он сдвигается в коротковолновую сторону, а при 77 K, где возрастает вклад быстрозатухающей компоненты на длине волны максимума, остается на месте, что свидетельствует о взаимной компенсации конкурирующих механизмов.

Немонотонную зависимость интенсивности ФЛ от температуры можно объяснить, если учесть, что с ростом температуры происходит, с одной стороны, резкое ослабление коротковолновых полос с их исчезновением при $T > 170$ K [1], а с другой — усиление полосы ближних пар, которая с дальнейшим ростом температуры также начинает затухать [1]. Суммарный вклад этих процессов и дает появление максимума с области $T \sim 220$ K при высоких уровнях оптического возбуждения.

Таким образом, в результате анализа разрешенных во времени спектров излучения ZnS : O в области синей полосы 420 нм, связанной с кислородными центрами в ZnS, и кинетики высвечивания этой полосы при варьировании температуры и уровня возбуждения установлено, что это излучение имеет особенности, типичные для донорно-акцепторной рекомбинации. Предложена модель рекомбинации, основанная на предположении, что возникающие при высокой концентрации кислородные пáры могут образовывать акцепторные состояния. При этом синяя полоса излучения 420 нм возникает при рекомбинации с участием доноров Zn_i и акцепторов — глубоких кислородных центров.

Авторы благодарят В. П. Грибковского за интерес к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

[1] Морозова Н. К., *Кузнецов В. А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.
[2] Грибковский В. П. // ЖПС. 1984. Т. 40. № 5. С. 709—718.
[3] Hopfield J. J., Thomas D. G., Lynch R. T. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 7. N 6. P. 312.
[4] Abdel-Kader A., Bryant F. J., Hogg J. H. C. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 81. N 1. P. 333—342.
[5] Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975. С. 161—167.

[6] Prener J. S., Williams F. E. // Phys. Rev. 1956. V. 101. N 4. P. 1427; J. Chem. Phys. 1956. V. 25. N 2. P. 361.
[7] Abdel-Kader A., Farag H. J. // J. Material Science. 1988. V. 23. N 7. P. 2382—2386.
[8] Akimoto K., Miyajima T., Mori Y. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 5. P. 3138—3144.
[9] Морозова Н. К. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 1991. Т. 27. № 7. С. 1375—1380.
[10] Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9, N 4. P. 1525—1539.

Институт физики
им. Б. И. Степанова
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
13 февраля 1992 г.
В окончательной редакции
1 июля 1992 г