

## Влияние магнитного поля на интенсивность электролюминесценции монокристаллов ZnS

© Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, С.З. Шмурак\*

Тамбовский государственный университет,  
392622 Тамбов, Россия

\* Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 18 декабря 1998 г.)

Обнаружено, что после экспозиции монокристаллов ZnS с микродвойниками в магнитном поле с индукцией 1–10 Т интегральная яркость электролюминесценции возрастает в несколько раз. Предполагается, что магнитное поле способствует релаксации метастабильного состояния структурных дефектов.

Электролюминесценция (ЭЛ) в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  изучается в течение длительного времени. В [1,2] было экспериментально показано, что существенную роль в ЭЛ в "слабом" электрическом поле с напряженностью  $\sim 10^5$  В/м играет движение заряженных частичных дислокаций, которым объясняется ряд особенностей ЭЛ, в частности, деградация свечения. Авторами [3,4] были предприняты попытки обнаружить влияние магнитного поля (МП) на ЭЛ, однако эксперименты дали отрицательный результат, поскольку МП включалось на короткое время в процессе свечения, а его индукция была недостаточно высокой [5] для существенного изменения формы траекторий электронов, разгоняемых в порах в электрическом поле, на что рассчитывали авторы [3,4]. В связи с результатами, полученными в [1,2], представляется, что для обнаружения влияния МП на ЭЛ необходимо создать экспериментальные условия, при которых МП могло бы повлиять на подвижность дислокаций или состояние точечных дефектов в объеме, участвующих в ЭЛ. Так, например, в недавних работах [6–8] было надежно установлено, что экспозиция диамагнитных соединений типа  $A^IVB^{VII}$  в МП приводит к облегченному движению дислокаций, а в [9,10] показано, что одной из причин пластификации кристаллов в МП является изменение состояния метастабильных точечных дефектов в объеме кристалла. Похожие магнитостимулированные изменения в подсистеме точечных дефектов наблюдаются также в Si [11]. Наличие метастабильности в кристаллической решетке ZnS с микродвойниками [1,2] позволяет ожидать, что влияние МП на подвижность дислокаций и состояние точечных дефектов может наблюдаться и в этих диамагнитных кристаллах и может в свою очередь повлиять на их электролюминесценцию.

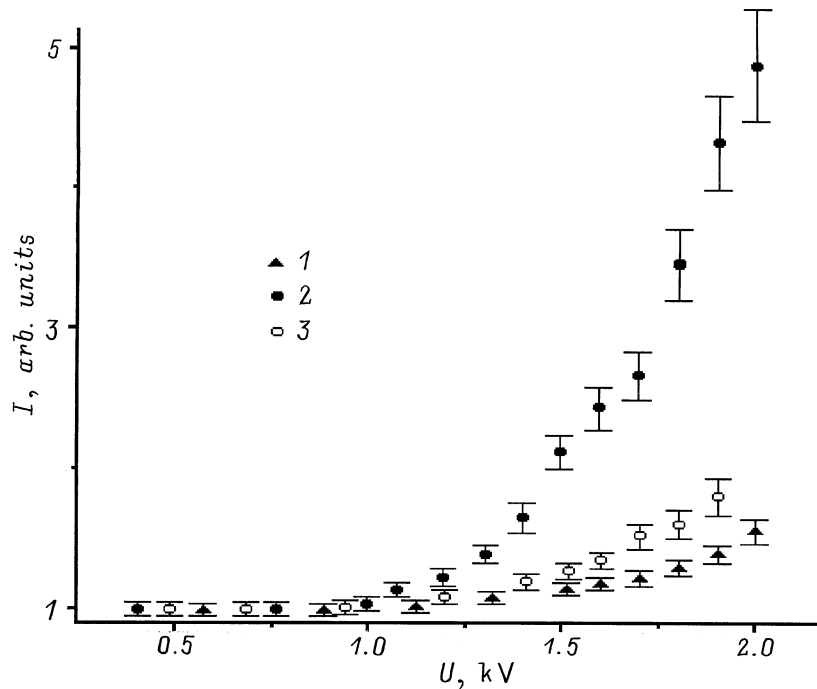
Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния МП, включаемого до возбуждения ЭЛ, на ее интегральную (по спектру) интенсивность.

Для исследования влияния предварительной экспозиции монокристаллов ZnS в МП на их ЭЛ использовали образцы размером  $2 \times 2 \times 4$  мм с огранкой (1210) и (1011) (в гексагональной индексации), легированные 10 р.р.м Cu. Измерение интегральной яркости  $I$  производили при  $T = 293$  К с помощью ФЭУ–106, перед

которым располагался закрепленный между упругими латунными электродами образец, защищенный кожухом от попадания внешнего света. Возбуждение электролюминесценции осуществляли с помощью синусоидального напряжения с частотой  $\nu = 10^3$  Hz и действующим значением до 2.2 кВ, подаваемого на серебряные контакты, нанесенные на грани (1210) образца. Экранирование ФЭУ позволяло избавиться от возможных наводок, связанных с наличием электрического поля вблизи него. Предварительное экспонирование кристаллов в постоянном МП с индукцией  $B = 2$  Т осуществляли в затемненном пространстве между полюсами электромагнита, удаленного от ФЭУ. Импульсы МП амплитудой  $B = 7$  Т и длительностью  $10^{-2}$  с генерировались тиристорным коммутатором в маловитковом соленоиде. Все экспериментальные процедуры производились в темноте для исключения вклада фосфоресценции в измеряемую яркость свечения образца в электрическом поле. Были предприняты меры предосторожности против случайных механических нагрузжений кристаллов в процессе экспериментов. Значение  $I$  и погрешность ее измерения определялась усреднением данных, полученных при многократном извлечении и помещении образца между электродами, производимом при одинаковых условиях возбуждения ЭЛ.

В первой серии опытов исследовали зависимость интегральной яркости свечения  $I$  от действующего значения напряжения на образце  $U$ . Сначала эту зависимость измеряли в отсутствие МП. Затем образец переносили в электромагнит, где он подвергался экспозиции в постоянном МП в течение 20 мин. Сразу после этого второй раз измеряли зависимость  $I(U)$ . Установлено, что после экспозиции в МП зависимость  $I(U)$  лежит выше, чем до магнитной обработки, начиная с  $U > 1$  кВ (рис. 1). Таким образом, интенсивность свечения образца при одном и том же напряжении на электродах выше в кристаллах, предварительно подвергнутых действию МП, чем в образцах, не подвергавшихся его действию.

Третье измерение зависимости  $I(U)$ , произведенное через 24 h на том же образце, позволило установить, что увеличение паузы  $t$  между экспозицией кристаллов в МП и измерением яркости ЭЛ приводит к уменьшению



**Рис. 1.** Типичная зависимость интенсивности ЭЛ кристалла ZnS от действующего значения переменного напряжения  $U$ , приложенного к образцу ( $\nu = 800$  Hz): 1 — перед экспозицией в МП; 2 — через 1 min после экспозиции в МП ( $B = 2$  T, длительность экспозиции 20 min); 3 — через 24 h после экспозиции в МП.

прироста  $I$ , вызванного первой обработкой кристалла в МП (рис. 1). Отметим, что это уменьшение не связано с обычно наблюдаемой деградацией ЭЛ, стимулированной электрическим полем, поскольку в паузе между экспозицией в МП и измерением  $I$  напряжение на образце отсутствовало, а суммарная длительность испытаний образца в электрическом поле составляла  $\sim 1$  h. В то же время в специальной серии опытов было установлено, что одного часа экспозиции кристалла в электрическом поле недостаточно для уменьшения  $I$  даже на 10%.

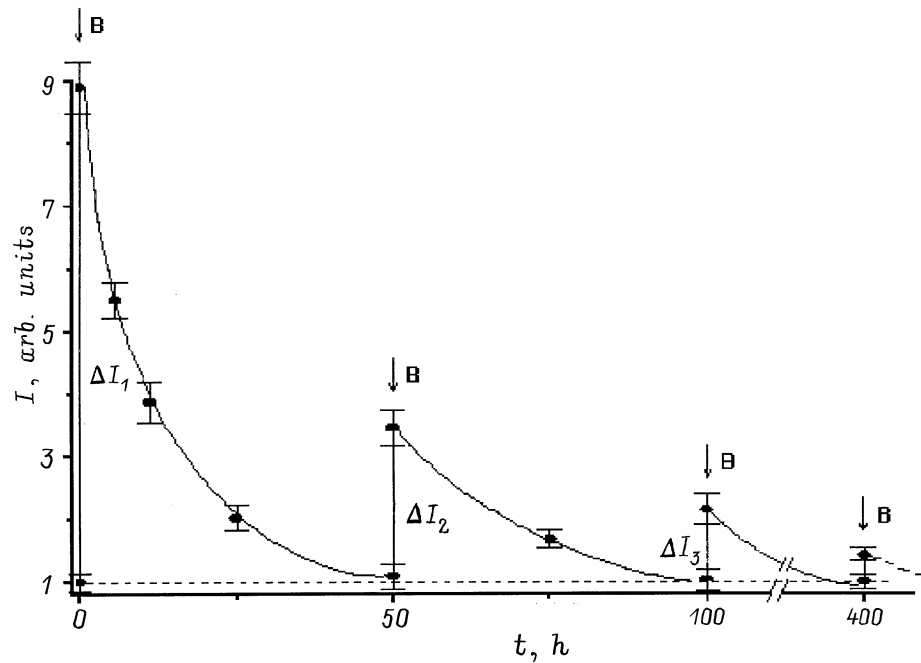
Увеличение интенсивности электролюминесценции можно было вызвать также и предварительной обработкой кристаллов импульсом МП длительностью  $10^{-2}$  s и амплитудой 7 T. При таком способе обработки кристаллов в МП, использованном во второй серии опытов, также наблюдается уменьшение  $I$  при увеличении паузы между импульсом МП и наложением электрического поля для измерения  $I$ . Из зависимости  $I(t)$ , снятой на одном и том же кристалле (рис. 2), видно, что при  $t > 48$  h кристаллы "забывают" о факте из обработки импульсом МП. Включение повторных импульсов МП после того, как изменение интенсивности свечения, инициированное первым импульсом  $\Delta I_1$  становилось близким к нулю (при  $t > 48$  h), позволило установить, что каждый последующий импульс МП приводит к меньшему увеличению  $I$ , чем в результате наложения предыдущего импульса, т.е.  $\Delta I_1 > \Delta I_2 > \Delta I_3 > \Delta I_4 \dots$  (рис. 2).

К таким же результатам, как и в вышеописанных экспериментах, приводят опыты, в которых образцы подвер-

гали действию МП до первого измерения зависимости  $I(U)$ . В этих образцах свечение также было заметно выше, чем в образцах, не подвергавшихся экспозиции в МП перед возбуждением ЭЛ. Следовательно, МП способно изменять состояние кристалла, не подвергавшегося предварительному возбуждению в электрическом поле.

В специальной серии опытов было установлено, что отсутствие серебряных контактов на образце практически не сказывалось на относительной величине магнитного эффекта  $\Delta I/I$ , хотя и приводит к изменению  $I$  по абсолютной величине. Следовательно, влияние МП на ЭЛ не связано с изменением свойств контактов и может наблюдаться независимо от способа изготовления.

Полученные результаты не позволяют предложить однозначную трактовку влияния МП на ЭЛ, поскольку неясно, какие объекты в кристалле были подвержены действию МП. В [1,2] показано, что наиболее действенным механизмом ЭЛ в предпробойном переменном электрическом поле напряженностью  $\sim 10^5$  V/m в ZnS является движение частичных дислокаций, инициированное действием электрического поля. Это движение оказывается термодинамически выгодным, так как приводит к релаксации политипной гексагональной фазы в кубическую. Движение дислокаций обеспечивает перенос по кристаллу захваченных из ловушек электронов и их эммитирование в поры. В порах электроны разгоняются под действием электрического поля и, попадая в основание люминофора, вызывают его свечение.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности ЭЛ кристалла ZnS от времени  $t$ , прошедшего после первого включения электрического поля ( $U = 1.9 \text{ kV}$ ,  $\nu = 800 \text{ Hz}$ ) в условиях действия нескольких последовательных импульсов МП ( $B = 7 \text{ T}$ , длительность импульса  $10^{-2} \text{ s}$ ). Стрелками показаны моменты времени, когда кристалл обрабатывался импульсами МП. Электрическое поле включали для измерения  $I$  на короткие промежутки времени 5–10 min.

Поскольку подвижность дислокаций в ZnS, а вместе с ней и интенсивность свечения кристаллов в значительной мере зависят от взаимодействия дислокаций с точечными дефектами, можно предполагать, что в наших экспериментах МП могло изменить: состояние точечных дефектов, состояние самих дислокаций и характер взаимодействия дислокаций с точечными дефектами. Из рис. 2 следует, что эти изменения являются необратимыми, т.е. МП, по-видимому, способствует релаксации состояний структурных дефектов, которая приводит к облегченному движению дислокаций в электрическом поле. На основании имеющихся данных сделать выбор между перечисленными возможностями затруднительно. Однако каждая из них по отдельности была выделена и исследована в ионных кристаллах [12].

В [12] было установлено, что МП влияет на спин-зависимые реакции между различными типами парамагнитных структурных дефектов. Отметим, что эксперименты, выполненные в настоящей работе, как и опыты, описанные в [6–12], проведены в условиях, когда энергия, сообщаемая МП парамагнитному дефекту при  $B \sim 1 \text{ T}$ , составляет  $\sim \mu g B \sim 10^{-4} \text{ eV}$ , что на два порядка величины меньше средней энергии термических флуктуаций  $kT \sim 10^{-2} \text{ eV}$  при  $T = 293 \text{ K}$  ( $\mu$  — магнетон Бора,  $g \approx 2$  — фактор спектроскопического расщепления,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура). Влияние постоянного МП на электронные процессы и ЭЛ в ZnS в условиях, когда  $\mu g B \ll kT$ , способно изменить мультиплетность промежуточных короткоживущих пар

частиц (в наших условиях дефектов) в момент термостимулированного разрыва или установления ковалентной связи между дефектами, способствуя тем самым выходу пары из метастабильного состояния. Изменение мультиплетности снимает спиновый запрет на протекание некоторых реакций между дефектами в ионных кристаллах. Оно становится возможным, когда время жизни пары меньше времени спин-решеточной релаксации. Если предположить, что в ZnS в МП могут происходить аналогичные процессы, "разгорание" ЭЛ после экспозиции кристаллов в МП можно объяснить спин-зависимой конверсией структурных дефектов, приводящей к увеличению площади, замечаемой дислокациями при их движении в ЭП. Это в свою очередь может приводить к увеличению числа электронов, эммитируемых в поры, и, как следствие, к возрастанию  $I$ .

Таким образом, было обнаружено влияние слабого МП ( $B \leq 7 \text{ T}$ ) на состояние кристаллов ZnS, которое приводит к увеличению интенсивности их электролюминесценции. Установлено, что МП инициирует необратимые изменения в кристаллах. Предполагается, что действие МП заключается в инициировании релаксационных процессов в подсистеме метастабильных структурных дефектов, что в свою очередь приводит к облегченной подвижности дислокаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-16074).

## Список литературы

- [1] В.И. Клименко, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак. ФТТ **30**, 6, 1803 (1988).
- [2] В.И. Клименко, А.М. Мурадян, А.В. Соловьев, С.З. Шмурак. ФТТ **33**, 4, 562 (1991).
- [3] G. Destriau. Phil. Mag. **7**, 38, 700 (1947).
- [4] A.N. Ince. Proc. Phys. Soc. (London) **B67**, 870 (1954).
- [5] В. Пайпер, Ф. Вильямс. УФН **70**, 4, 621 (1960).
- [6] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [7] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, О.Л. Казакова. ЖЭТФ **111**, 2, 615 (1997).
- [8] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **61**, 7, 583 (1995).
- [9] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov. Chemistry reviews. Harwood **24**, (1998).
- [10] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов. Изв. вузов. Физика **4**, 117 (1998).
- [11] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ **111**, 4, 1373 (1997).
- [12] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **112**, 12, 1232 (1998).