

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ZnS

Виталий КОРОТКОВ, Раиса СОБОЛЕВСКАЯ*, Леонид БРУК*, Константин СУШКЕВИЧ*

Кафедра прикладной физики и информатики,

**НИИ физики полупроводников*

A fost cercetată dependența de temperatură a spectrelor de fotoluminescență ale cristalelor de ZnS nedopate, tratate termic în topitură de Bi și dopate cu Al din topitură de Bi. În diferite regiuni de temperatură a fost observată iradierea luminescentă cu caracter intracentru a ionilor de mangan. Se presupune că iradierea luminescentă a centrelor de mangan este cauzată de reconstruirea rețelei cristaline în timpul tratărilor termice. În calitate de centre de sensibilizare la excitarea prin rezonanță a ionilor de mangan servesc centrele în baza aluminiului și defectelor native sau centrele Mn_{Zn}^{2+} .

Temperature dependencies of photoluminescence spectra of ZnS monocrystals no doped, annealed in bismuth melt and Al doped from bismuth melt were investigated. In various temperature intervals intracentere radiation of ions of manganese is revealed. It is supposed, that radiation of manganese centers is influenced with re-organization of ZnS crystal structure at temperature treatments. As centers of a sensitizing at a resonance activation of ions of manganese can act Mn_{Zn}^{2+} and luminescence centers on the basis of Al and natural defects.

Сульфид цинка является люминесцентным материалом с высокой эффективностью фото-, электро- и катодолуминесценции, широко используемым в виде порошковых и тонких слоёв в оптоэлектронике. В настоящее время в мире интенсивно развиваются фотопреобразователи для ультрафиолетовой области спектра на основе широкозонных полупроводников, к которым относится ZnS. Для монокристаллов широкозонных материалов II-VI удобной технологией управляемого изменения структуры, концентрации и типа собственных и примесных излучательных центров является отжиг в расплавах их компонент. Использование других сред для указанных целей позволяет расширить возможности получения ZnS, пригодного для создания фото- и излучательных приборов.

Объектом исследований служили монокристаллы нелегированного высокоомного ($\rho \approx 10^{10}$ Ом.см) (тип I) сульфида цинка (сфалерита) и низкоомного ($\rho \approx 10$ Ом.см) ZnS:Al (тип II). Отжиг проводился в течение 100 часов при температуре 1250K в расплавах висмута с добавкой алюминия и последующим резким охлаждением вне печи. Как было показано ранее [1], легирование Al кристаллов низкоомного ZnS при отжиге в расплавах висмута начинается с концентрации алюминия в расплаве $\sim 10^{-3}$ ат.%. Исследование температурной зависимости спектров ФЛ проводилось на исходных кристаллах типов I и II, на отожженных в расплаве висмута кристаллах обоих типов и кристаллах обоих типов, легированных алюминием из расплава висмута. Кристаллы типа I отжигались в расплаве Bi, содержащем концентрацию 10^{-2} ат.% Al, а кристаллы типа II отжигались в расплаве Bi, содержащем концентрацию 10^{-3} ат.% Al.

Температурные зависимости ФЛ измерялись при возбуждении лазером ИЛГИ 503, длина волны 337нм, методом синхронного детектирования. Кристаллы находились в парах азота при измерениях в интервале температур 77 ...300K. Обработка спектров ФЛ осуществлялась с помощью оптического интерфейса по методике [2].

При охлаждении монокристаллов I типа до температуры жидкого азота в спектре ФЛ наблюдается «фиолетовый» максимум вблизи 405нм, обусловленный присутствием основного собственного дефекта ZnS - V_S [3]. Увеличение температуры приводит к смещению «фиолетового» максимума в сторону больших длин волн. При 185K наблюдается гашение «фиолетового» максимума, проявляются излучения с максимумом вблизи 480нм и 590нм. Спектр ФЛ при 300K представлен двумя полосами с максимумами при 480нм и при 650нм.

После отжига кристаллов I типа в висмуте при 77K спектр ФЛ совпадает со спектром исходного кристалла. Интегральная интенсивность ФЛ резко уменьшается. При 300K в спектре имеется одна полоса с максимумом вблизи 590нм.

Аналогичное поведение спектров ФЛ наблюдалось и для образцов кристаллов I типа, отожженных в расплаве Bi+S. Спектр ФЛ кристаллов этого типа, отожженных в расплаве Bi+Zn, совпадал со спектрами исходного кристалла и не содержал полосы с максимумом вблизи 590нм.

После отжига кристалла I типа в расплаве Bi + Al в спектре ФЛ (рис.1) в интервале температур 77...260К появляется полоса с максимумом вблизи 370нм. Её относительная интенсивность уменьшается при повышении температуры. Наблюдаются полосы, связанные с различными известными из литературы сложными центрами на основе алюминия: $[(V_{Zn}Al_{Zn})(Al_{Zn}^*)]$ 440нм и $(V_{Zn}Al_{Zn})$ (470нм) и полоса 540нм, обусловленная центрами на основе Al, Zn и S, положение максимума которой почти не меняется с температурой. Полосу зеленого излучения с такой длиной волны мы наблюдали в приповерхностной области образцов, легированных из расплава висмута с концентрацией алюминия менее 10^{-3} ат.% [4]. Интенсивность голубой полосы с максимумом в районе 460нм возрастает. В интервале длин волн от 520нм до 540нм начинает проявляться новая полоса. При $T=225$ К выделяется «зеленая полоса» с максимумом при длине волны около 540нм. При температуре, близкой к комнатной, эта полоса доминирует.

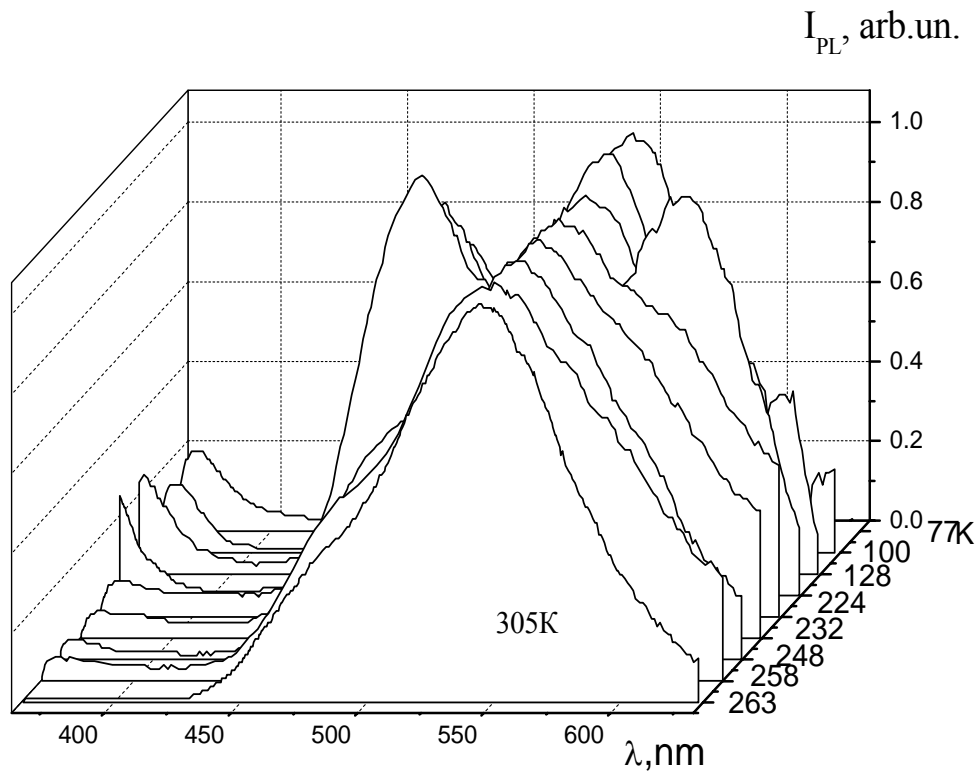


Рис.1. Температурная эволюция спектров ФЛ кристаллов ZnS типа I, отожженных в Bi +Al.

При 128К наблюдается деформация длинноволнового крыла вблизи 590нм. При повышении температуры от 185К до 225К данное излучение формируется в доминирующую полосу, а затем её вклад уменьшается и при 300К он уже несуществен. Интенсивность голубой полосы связана с интенсивностью полосы 590нм и гаснет по мере сглаживания длинноволнового крыла спектра в районе 590нм. Её интенсивность растет до температур порядка 250К.

В спектре исходного кристалла II типа (рис.2) положение коротковолнового максимума сдвинуто в область больших энергий (максимум при 380нм) по сравнению с исходным типа I, как и в случае отжига кристаллов этого типа в Bi +Al. Появление излучения в этом интервале длин волн связано, согласно литературным данным, с небольшой концентрацией алюминия в кристалле, сосредоточенной в областях дислокаций. С повышением температуры наблюдается смещение максимума этой полосы в длинноволновую область, что свидетельствует о том, что за её появление ответственны свободносвязанные переходы. Основная полоса ФЛ с максимумом при 460...490нм, обусловлена

излучением сложных центров на основе ($V_{Zn}Al_{Zn}$). В интервале температур 225...235K в спектре проявляется излучение с максимумом вблизи 590нм.

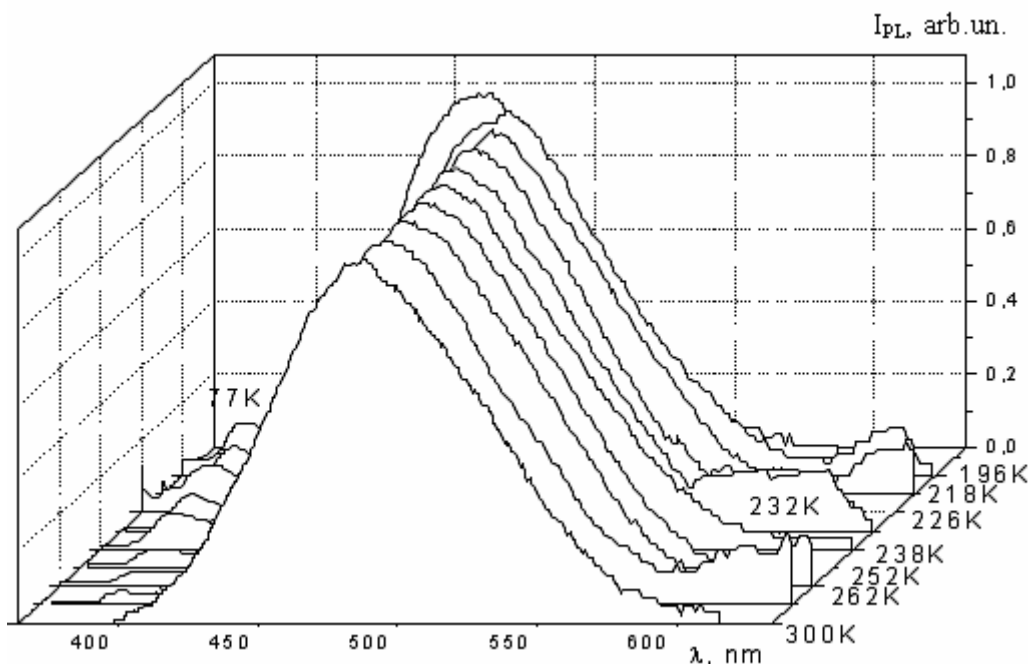


Рис.2. Температурная эволюция спектров ФЛ исходных кристаллов ZnS типа II.

После отжига в расплаве висмута (рис.3) при 77K спектр ФЛ аналогичен спектру исходного кристалла I типа. Начиная со 120K, в районе 590...600нм наблюдается деформация длинноволновой полосы, которая при дальнейшем нагревании выделяется в самостоятельную полосу, доминирующую в спектре ФЛ, начиная со 168K. При 300K в спектре ФЛ остается только это излучение.

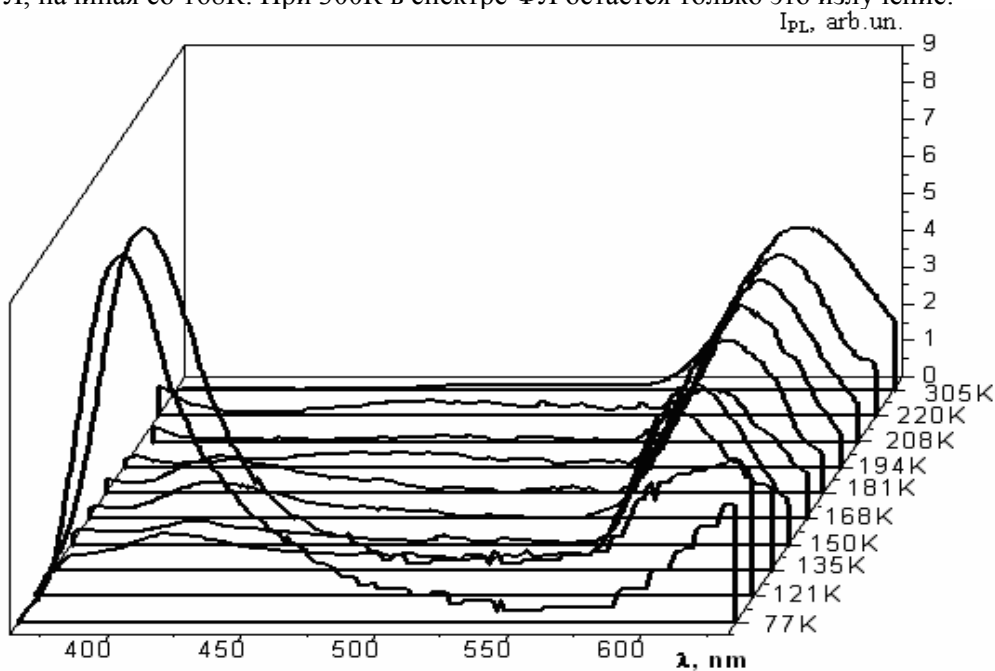


Рис.3. Температурная эволюция спектров ФЛ кристаллов ZnS типа II, отожженных в Bi.

В спектрах ФЛ(77...100K) кристаллов II типа, отожженных в Bi + Al (рис.4), основная коротковолновая полоса с максимумом вблизи 405нм обусловлена вакансиями серы. На длинноволновом спаде

наблюдается особенность в районе 460нм, формирующаяся при дальнейшем нагревании в самостоятельную полосу. Начиная со 140К, на ее длинноволновом крыле обозначается особенность вблизи 540нм. Интенсивность этого излучения возрастает с температурой, и при 300К оно доминирует. В интервале температур 153...224К можно обнаружить слабое излучение вблизи 600нм.

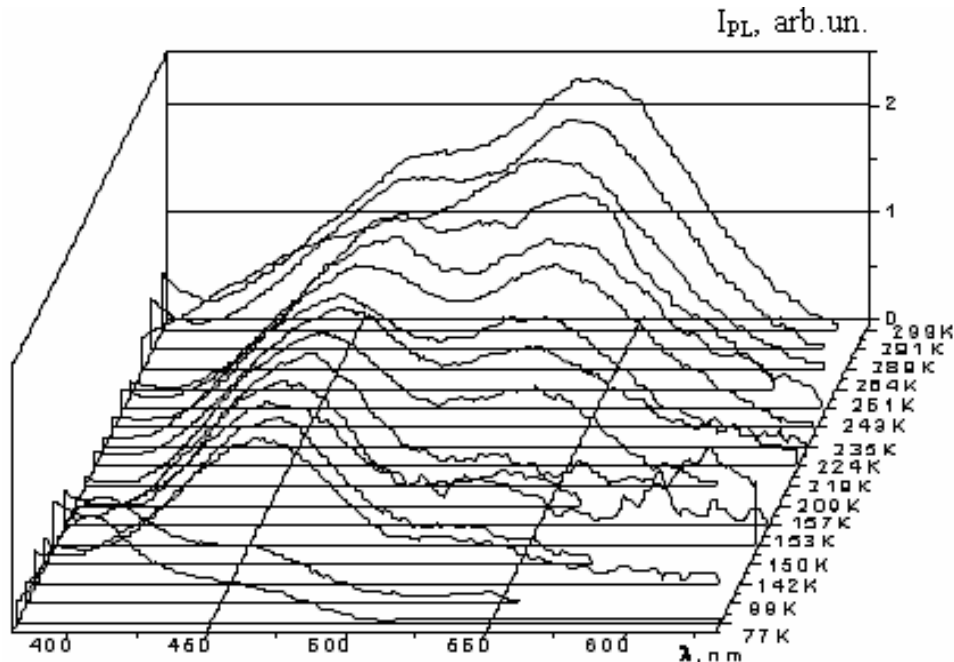


Рис.4. Температурная эволюция спектров ФЛ кристаллов ZnS типа II, отожженных в Bi+10⁻³ ат % Al.

Излучение с длиной волны 590...600нм, положение максимума которого слабо зависит от температуры, можно отнести к присутствию ионов Mn²⁺, согласно данным ЭПР всегда присутствующим в ZnS. Была построена зависимость полуширины этой спектральной полосы $E(T^{1/2})$, которая с некоторой точностью может быть аппроксимирована прямой, что, согласно теории, соответствует внутрицентровому характеру излучательных переходов. При возбуждении ФЛ лазером ИЛГИ 503 с длиной волны 337нм механизм передачи энергии марганцевым центрам (МЦ) может быть только резонансным, так как данная длина волны не совпадает ни с одной из полос поглощения Mn²⁺ в кристаллах сульфида цинка. Проявление марганцевых центров может быть связано с перестройкой, происходящей в решетке исходного кристалла при отжиге в висмуте, в частности – с экстракцией цинка из кристалла и вхождением примеси марганца в свободные узлы цинка. Одновременно изменяются условия резонансного возбуждения люминесценции МЦ. В силу запрета излучательных переходов в данных центрах, они передают резонансным путем избыточную энергию марганцевым центрам, находящимся в кристаллическом поле пониженной симметрии. Помимо этого внутрицентрового источника возбуждения ФЛ, сенсibiliзирующими излучениями могут служить появляющиеся при повышении температуры излучения с длиной волны 396нм, 435нм, 470нм, 496нм, и 535нм. Согласно литературным данным [5], такие энергии выявлены из спектров возбуждения марганцевых центров. Энергии перечисленных полос ФЛ соответствуют картине расщепления энергетических уровней иона Mn²⁺ в ZnS (рис.5б). Процесс резонансного взаимодействия [6] происходит при перекрытии спектров излучения сенсibiliзатора со спектром поглощения излучающего центра и малых расстояниях между ними. Для диполь-дипольного взаимодействия это расстояние должно быть ~10Å [6].

При отжиге исходных кристаллов в Bi с добавлением Al в расплав, марганцевая полоса также проявляется, но в более узком интервале температур. В данном случае алюминий играет двойственную роль: является конкурентом марганца на освободившиеся при экстракции цинка в расплав висмута цинковые узлы и создает сенсibiliзирующие центры излучения. На рис.5а представлена предполагаемая модель резонансного возбуждения внутрицентрового излучения иона Mn²⁺ и его конфигурационная диаграмма, непротиворечиво объясняющие наблюдаемые температурные зависимости ФЛ кристаллов ZnS.

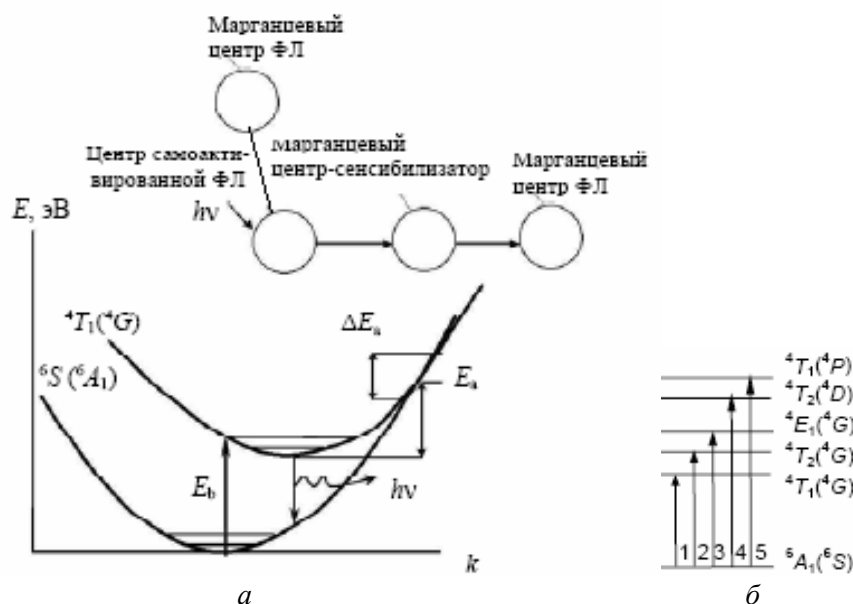


Рис.5. Конфигурационная диаграмма (а) центра свечения Mn^{2+} в кристаллах ZnS и энергетическая диаграмма (б) уровней возбуждения иона Mn^{2+} по данным [5,7].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Отжиг в расплаве Bi с последующей закалкой приводит к генерации вакансий цинка и к увеличению дефектности кристаллов. В спектрах ФЛ отожженных кристаллов появляются полосы, связанные с центрами сенсibilизации (Mn^{2+}_{zn}) и с излучательными МЦ, расположенными в дефектных местах кристалла с пониженной симметрией.

2. Одновременное резкое понижение интенсивности полосы вблизи 405нм и возгорание полосы излучения МЦ (590нм) может быть связано со сдвигом максимума данной полосы в длинноволновую область при повышении температуры и перекрытием её, начиная со 110К, полосой поглощения МЦ.

3. Наличие в спектрах исходных кристаллов излучения 590нм в некотором температурном интервале свидетельствует о присутствии марганца. Однако слабая интенсивность и узкий интервал её проявления могут указывать на низкую вероятность возбуждения МЦ излучения.

Исследование температурной зависимости спектров ФЛ кристаллов ZnS показало, что термообработка в расплаве висмута с последующей закалкой создаёт условия для резонансного возбуждения излучательных МЦ за счёт изменения дефектности кристаллической структуры и легирования кристалла сенсibilизирующими примесями.

Литература:

1. Korotkov V., Sobolevskaia R., Sushkevich K., Ketrush P., Bruc L. The radiation spectra of ZnS crystals doped by Al from Bi ambience // Proc.III-rd Int. Conf. on "Microelectr. and Comp.Science", Moldova. - 2002 - P.20-23.
2. Коротков В., Коротков А., Брук Л., Соболевская Р., Сушкевич К., Левченко С. Алгоритм для обработки диаграммных лент с использованием оптического интерфейса // Analele Științifice ale USM. Seria "Științe fizico-matematice". - Chișinau, 2003, с.111-114.
3. Георгобиани А.Н. и др. Природа центров люминесценции в ZnS с собственноефектной проводимостью // ЖПС. - 1981. - Т.35. - С.632-636.
4. Коротков В.А., Брук Л.И., Соболевская Р.Л., Назаров М.В.и др. Люминесцентные исследования кристаллов ZnS:Al, отожженных в расплавах висмута.// Поверхность. РАН. (Москва). - 1999. - Вып.10. - С.29-34.
5. Буланый М.Ф., Горбань А.А., Коваленко А.В. и др. Исследование фотолюминесценции индивидуальных полос свечения ионов Mn^{2+} в пластически деформированных монокристаллах ZnS // Изв. высш. уч. завед.: Физика (Россия). - 2002. - Вып.12. - С.66-70.
6. Прокофьев Т.А., Полежаев Б.А., Коваленко А.В. Механизмы возбуждения фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в кристаллах ZnS:Mn. // ЖПС. - 2005. - Т.72. - №6. -С.788 -793.
7. Физика и химия соединений A_2B_6 / Под ред. С.А. Медведева. - Москва: Мир. - 1970. - 624 с.

Prezentat la 08.02.2007