

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 537.311.322

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Li НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

Е. В. Скуратовская, М. Ф. Буланий, А. В. Коваленко, С. А. Омельченко

Днепропетровский национальный университет
49050, Украина, Днепропетровск, ул. Научная, 13, тел. 8(056)776-83-78,
e-mail: elenkoval@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Li НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

Е. В. Скуратовская, М. Ф. Буланий, А. В. Коваленко, С. А. Омельченко

Аннотация. В работе исследовано влияния примеси Li на поведение локальных фоточувствительных парамагнитных центров Fe^{3+} , Cr^{+} , А-центров и спектры фотолюминесценции в кристаллах ZnS в диапазоне длин волн 350 – 750 нм при $T = 300$ К и $T = 77$ К

Ключевые слова: сульфид цинка, литий, ЭПР, фотолюминесценция

ВПЛИВ ІОНІВ Li НА ФОТОЧУТЛИВІ ПАРАМАГНІТНІ ЦЕНТРИ В МОНОКРИСТАЛАХ ZnS

О. В. Скуратовська, М. Ф. Буланий, О. В. Коваленко, С. О. Омельченко

Анотація. В роботі досліджено вплив домішки літію на поведінку локальних фоточутливих парамагнітних центрів Fe^{3+} , Cr^{+} , А-центрів та спектри фотолюмінесценції у кристалах ZnS в діапазоні довжин хвиль 350 – 750 нм при $T = 300$ К та $T = 77$ К

Ключові слова: сульфід цинку, літій, ЕПР, фотолюмінесценція

THE INFLUENCE OF LI IONES ON PHOTOLENSITIVE PARAMAGNETIC CENTERS IN ZnS SINGLE CRYSTALS

Е. V. Skuratovskaya, M. F. Bulaniy, A. V. Kovalenko, S. A. Omelchenko

Abstract. It has been investigated the influence of lithium dope on behavior of photosensitive paramagnetic centers Fe^{3+} , Cr^{+} , А-centers and the spectrum of photoluminescence in ZnS single crystals on 350-750 nm waveband on $T=300$ K and $T=77$ K

Keywords: zincsulfide, lithium, ESR, photoluminescence

Вопросы изучения природы дефектов и их структуры в кристаллах ZnS остаются актуальными, поскольку именно они формируют оптические и электрические характеристики материала. Среди соединений $A^{IV}B^{VI}$ кристаллы ZnS являются одними из наиболее широкозонных материалов благодаря чему, они могут широко использоваться как основа для разработки новых оптоэлектронных приборов с уникальными характеристиками. Температурная и радиационная стойкость материала ZnS хорошо известна, кроме этого спектральные характеристики таких оптоэлектронных приборов будут весьма эффективными в коротковолновом диапазоне длин волн. Легирование кристаллов ZnS различными примесями позволяет получать объекты с наперед заданными наноструктурными дефектами, а следовательно и с заранее спрогнозированными оптическими и электрическими свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния примеси Li на поведение локальных фоточувствительных парамагнитных центров (ФПЦ) Fe^{3+} , Cr^{3+} , А-центров и спектры фотолюминесценции (ФЛ) в кристаллах ZnS. Для разработки оптоэлектронных приборов на основе ZnS весьма важно иметь материалы как n- так и p-типа проводимости. По данным работ [1-3] примесь Li весьма перспективна для получения материалов ZnS с p-типом проводимости. Исходя из вышесказанного, проведенные нами исследования позволят глубже разобраться с процессами образования сложных ассоциативных дефектов при внедрении Li в решетку ZnS, а также с последствиями этих процессов, которые в свою очередь должны найти свои проявления как в спектрах ЭПР, так и в спектрах ФЛ.

В качестве исходных образцов использовались монокристаллы ZnS:Al, выращенные из расплава под давлением инертного газа. По данным химического анализа в данных кристаллах содержится примесь Al — в количестве 10^{-4} вес %, которая вводилась в кристаллы ZnS намеренно, а также неконтролируемые примеси: Fe, Cr, Mn, Cu, Ti в количестве не превышающих 10^{-5} вес %. Легирование исходных образцов осуществлялось посредством термодиффузии. Кристаллы ZnS:Al вместе с шихтой, составленной из порошка Li_2CO_3 и ZnS в соотношении 1:10 соответственно, в закрытой ампуле помещались в печь. Нагрев осуществлял-

ся линейно до заданной температуры, а затем образцы выдерживались при фиксированной температуре в течение 3 ч. Температура отжига варьировалась в диапазоне 850 – 1050 °С.

Исследования ЭПР проводилось на спектрометре x-диапазона “Radiopan SE/X – 2543”. Спектры ФЛ — регистрировались с помощью автоматизированного измерительного комплекса. Общее управление осуществлялось при помощи системы КАМАК, сопряженной с ПК. В качестве источника оптического возбуждения использовался азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda_{max} = 337$ нм). Благодаря системе счета фотонов измерительный комплекс позволял регистрировать полосы люминесценции очень малой интенсивности.

Спектр самоактивированного излучения ZnS представляет собой полосу свечения, образованную в результате перекрытия ряда элементарных компонент [4]. В исходных спектрах ФЛ, исследованных нами кристаллов ZnS:Al, в области комнатных температур $T = 300$ К наблюдалась широкая несимметричная полоса с максимумом в коротковолновой (голубой) области $\lambda_{max} \approx 460$ нм и слабо выраженная полоса в длинноволновой (красной) области $\lambda_{max} \approx 650$ нм (рис. 1а). Подобный спектр ФЛ наблюдается и при $T = 77$ К (рис. 1б). В спектрах ЭПР кристаллов ZnS:Al при $T = 77$ К наблюдаются линии поглощения, соответствующие ионам Mn^{2+} , а с УФ-подсветкой — линии поглощения ФПЦ — Cr^{3+} , Fe^{3+} и А-центров (рис. 2). Отметим, что в исходном спектре ЭПР линии поглощения Fe^{3+} и А-центров накладываются друг на друга, что затрудняет их позиционирование. Такие парамагнитные центры в кристаллах ZnS исследовались ранее. Известно, что алюминий в кристаллах ZnS образует отрицательно заряженный комплекс $[Al^{3+} V_{Zn}^{2-} S^{2-}]$, который после оптического возбуждения захватывает дырку и превращается в ФПЦ $[Al^{3+} V_{Zn}^{2-} S^{-}]$, так называемый А-центр. Именно с этими ФПЦ связывают голубую полосу ФЛ $\lambda_{max} \approx 460$ нм, интенсивность которой существенно превышает интенсивность самоактивированной ФЛ кристаллов ZnS [5]. Установлено, что примесные ионы Cr^{3+} являются центрами быстрой безызлучательной рекомбинации, а примесные ионы Fe^{3+} — глубокими ловушками для дырок. Захват дырок на уровне Fe^{2+} приводит к красной ($\lambda_{max} = 650$ нм) ФЛ в ZnS [5,6]. Примесные ионы Mn^{2+} создают

внутрицентровые центры оранжевой ФЛ с $\lambda_{\max} = 570 \div 580$ нм [7]. В данной работе мы не будем анализировать влияние примеси Li на спектры ЭПР ионов Mn^{2+} и интенсивность оранжевой полосы ФЛ, поскольку марганец в исследуемых образцах содержится как неконтролируемая примесь в незначительных количествах. Поэтому оранжевая полоса в спектрах ФЛ не проявляется, а линии ЭПР ионов Mn^{2+} регистрируются на пределе чувствительности. Для детального изучения вопроса, связанного с взаимодействием ионов Li и Mn^{2+} , необходимо в качестве исходных образцов использовать кристаллы ZnS специально легированные марганцем, где проявляется характерная для него полоса ФЛ и четко регистрируется спектр ЭПР ионов Mn^{2+} .

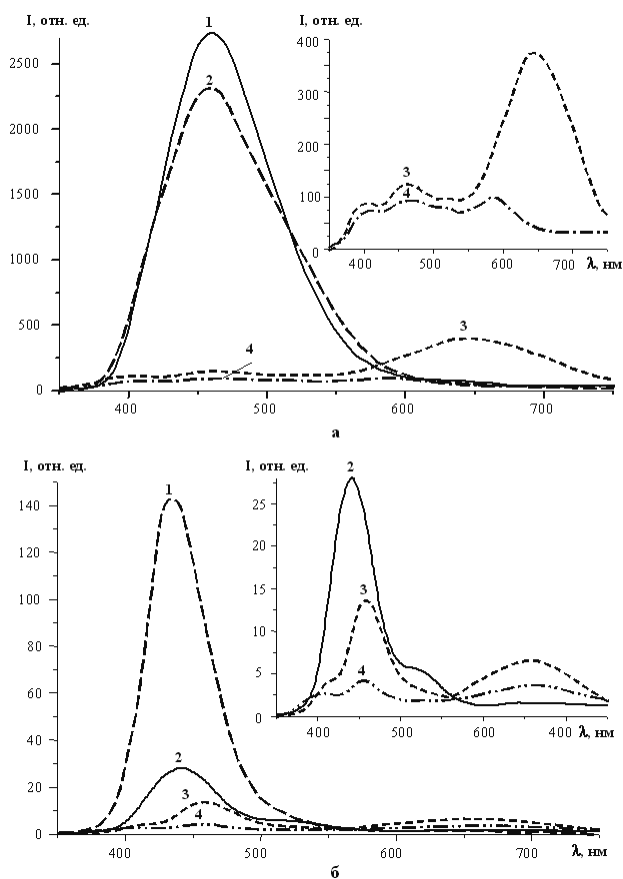


Рис. 1. Зависимость спектра ФЛ кристаллов ZnS:Al от температуры отжига в среде Li. 1- исходный образец, 2, 3, 4 – отожженный образец при $T = 850$ °C, 950 °C, 1050 °C соответственно. Спектр ФЛ регистрировался при $T = 300$ К (а) и $T = 77$ К (б)

В спектрах ФЛ при $T = 300$ К (рис. 1а) после отжига при 850 °C (кривая 2) наблюдается снижение интенсивности голубой полосы $\lambda_{\max} = 460$ нм на 20%, а также ее незначительное уши-

рение. Термодиффузия при 950 °C (кривая 3) приводит к снижению интенсивности этой полосы свечения на 95% от первоначальной, при этом появляется структуризация коротковолнового крыла спектра ФЛ, где теперь наблюдаются три четко выраженных максимума: $\lambda_{\max} = 406, 466$ и 520 нм. В то же время наблюдается значительное увеличение интенсивности красной полосы ФЛ $\lambda_{\max} \approx 650$ нм, форма и ширина которой указывают на ее неэлементарность. Дальнейший отжиг при 1050 °C (кривая 4) не приводит к существенным изменениям коротковолнового крыла спектра ФЛ. Интенсивность красной полосы падает до уровня голубой полосы ФЛ, а максимум смещается в более коротковолновую область — $\lambda_{\max} = 586$ нм.

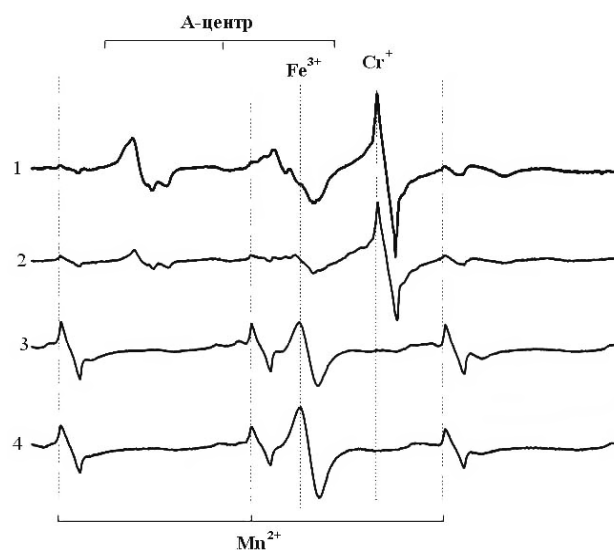


Рис. 2. Зависимость спектра ЭПР кристаллов ZnS:Al от температуры отжига в среде Li. 1- исходный образец, 2, 3, 4 – отожженный образец при $T = 850$ °C, 950 °C, 1050 °C соответственно.

В спектрах ФЛ при $T = 77$ К (рис. 1б) наблюдаются подобные изменения: после отжига исходных образцов при 850 °C (кривая 2) интенсивность голубой полосы ФЛ $\lambda_{\max} = 460$ нм уменьшается в 5 раз, при этом проявляется максимум ФЛ с $\lambda_{\max} = 520$ нм. Отжиг при 950 °C (кривая 3) приводит к уменьшению интенсивности голубой полосы ФЛ в 2 раза. В этом случае также наблюдается структуризация коротковолнового крыла спектра ФЛ, где вновь проявляются три максимума: $\lambda_{\max} = 406, 466$ и 520 нм. Интенсивность красной полосы ФЛ $\lambda_{\max} = 650$ нм при таком режиме термообработки растет. Отжиг при 1050 °C (кривая 4) приводит к уменьшению интенсивности голубой полосы

ФЛ еще в 2 раза, при этом также уменьшается на 50% и интенсивность красной полосы.

В спектрах ЭПР кристаллов ZnS:Al (рис. 2), отжигаемых в шихте, содержащей Li, снижается интенсивность сигналов ФПЦ Cr⁺ и А-центров. Повышение температуры отжига приводит к их полному исчезновению. В то же время, интенсивность линий спектров ФПЦ ионов Fe³⁺ возрастает.

Наблюдаемые изменения спектров ЭПР и ФЛ кристаллов в процессе термодиффузии можно объяснить следующим образом. Атомы лития, обладая малым ионным радиусом, легко диффундируют вглубь кристаллической решетки ZnS и прежде всего занимают места вакансий цинка (V_{Zn}). Наиболее вероятно, что будут заняты вакансии, находящиеся вблизи примесных центров, так как именно в этих местах кристаллическая решетка наиболее деформирована. В исходных кристаллах такими местами являются кристаллические ячейки, где атомы алюминия, хрома и железа замещают в решетке ZnS атомы цинка. Эти точечные дефекты создают искажения кристаллической решетки, что также увеличивает вероятность присутствия рядом вакансий, компенсирующих механические напряжения. Как отмечалось выше, атомы Al³⁺ создают комплексы с участием V_{Zn} , входящих в состав А-центров, и Li, занимая такую вакансию, разрушает А-центр. Это должно повлиять на интенсивность голубой полосы ФЛ $\lambda_{max} = 460$ нм, что и подтверждают полученные нами данные по изменению спектров ФЛ и ЭПР. В спектрах ФЛ по мере введения ионов Li практически исчезает полоса голубого свечения, а в спектрах ЭПР исчезает сигнал ФПЦ А-центра. Такая корреляция между спектрами ФЛ и ЭПР еще раз подтверждает то, что именно А-центры ответственны за полосу ФЛ с $\lambda_{max} = 460$ нм. Разрушение А-центра уменьшает интенсивность полосы ФЛ $\lambda_{max} = 460$ нм, но не ослабляет излучения других полос ФЛ в этой части спектра. В связи с этим здесь проявляется структура с участием таких полос ФЛ как $\lambda_{max} = 406, 466$ и 520 нм. Эти полосы могут быть связаны с такими центрами свечения в кристаллах ZnS, на которые влияние примеси лития несущественно. Среди таких центров следует отметить V_s , ионы Cu, V_s^{2+} , внедрение в ZnS кислорода, которые отвечают за полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 406, 466$ и 520 нм [6].

Как отмечалось выше, атомы хрома и железа изовалентно замещают атомы цинка в решетке ZnS в зарядовом состоянии Cr²⁺ и Fe²⁺. При УФ возбуждении эти точечные центры переходят в зарядовое состояние Cr⁺ и Fe³⁺ соответственно. Если ион Li размещается вблизи иона Fe²⁺, то для компенсации заряда становится возможным переход ионов Fe²⁺ в трехвалентное состояние с образованием иона Fe³⁺. При внедрении Li в кристаллическую решетку ZnS вблизи нахождения ФПЦ иона Cr⁺ следует ожидать перезарядку точечного дефекта в состояние Cr²⁺. Это позволяет ожидать увеличение интенсивности сигналов ФПЦ ионов Fe³⁺ и уменьшение интенсивности сигналов ФПЦ ионов Cr⁺. Кроме того, поскольку ионы Li в кристаллах ZnS создают мелкие акцепторные уровни ($\Delta E = 0,15$ эВ) [3], то в валентной зоне следует ожидать появления дополнительного количества дырок, которые могут быть захвачены на глубокие уровни Fe²⁺, способствуя его переходу в состояние Fe³⁺. В этом случае сигнал ФПЦ ионов Fe³⁺ может наблюдаться и без УФ возбуждения, что и подтверждается экспериментально (рис.3). Интенсивность линий ФПЦ ионов Fe³⁺ в кристаллах ZnS, возбужденных УФ подсветкой, после термодиффузии Li равна сумме интенсивностей сигналов ФПЦ ионов Fe³⁺ в кристаллах ZnS до отжига и сигнала ЭПР ионов Fe³⁺ после отжига без УФ подсветки. Таким образом дополнительный вклад в формирование ЭПР сигнала ионов Fe³⁺ можно действительно связать с ионами Li. Переход ионов Cr⁺ в зарядовое состояние Cr²⁺ по мере введения Li ведет вначале к уменьшению интенсивности процесса безызлучательной рекомбинации через этот центр, что приводит к увеличению интенсивности красной полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 650$ нм (рис. 1а, б – кривые 3), но дальнейшее увеличение концентрации ионов Fe³⁺ по мере перезарядки последних приводит к уменьшению интенсивности красной полосы ФЛ (рис. 1а, б – кривые 4). Такое поведение спектров ФЛ и спектров ФПЦ ионов Cr⁺ и Fe³⁺ в кристаллах ZnS с увеличением концентрации ионов Li косвенно подтверждает роль хрома и железа как центров безызлучательной рекомбинации и центров красной полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 650$ нм соответственно.

В заключение следует отметить, что в месте падения луча лазера, обеспечивающего УФ возбуждение, на отожженный (при температуре

более 950 °С) образец наблюдается потемнение кристалла. Интенсивность окраски пятна зависит от мощности возбуждения. Потемнение исчезает в течение 40 — 50 ч. после прекращения возбуждения при комнатной температуре. Изменение окраски образца в области его возбуждения и характер восстановления оптических характеристик кристалла с течением времени после прекращения возбуждения напоминает фотохромный эффект. Возможно это явление обусловлено обратимыми процессами перезарядки локальных ФПЦ ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , А-центров, приводящими к изменению валентности точечных дефектов после снятия возбуждения, а следовательно и восстановлению исходных оптических характеристик образцов.

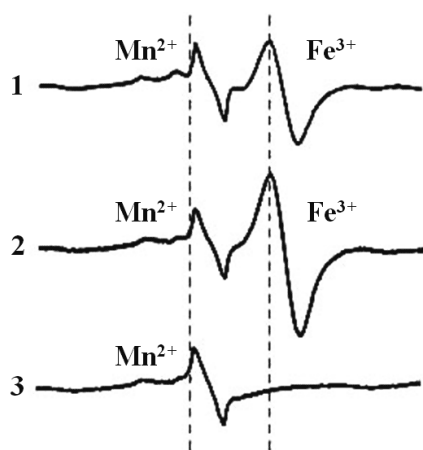


Рис. 3. Сигнал ЭПР ионов Fe^{3+} в кристаллах ZnS:Al после отжига в среде Li при $T = 950$ °С, 1- без УФ подсветки, 2 — с УФ подсветкой, 3- исходный образец без УФ подсветки

Литература

1. Коваленко А.В., Борисенко Н.Д. Глубокие центры захвата носителей заряда в монокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ // Неорг. материалы. — 1994. — Т. 30, №3. — С. 424-425.
2. Коваленко А.В., Борисенко Н.Д. Тип проводимости и глубокие центры захвата носителей заряда в монокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ // ФТП. — 1994. — Т. 28, №4. — С. 646-650.
3. Махний В.П., Слетов М.М., Чабан Ю.Я. Фотолюминесценция кристаллов $p\text{-ZnS}\langle\text{Li}\rangle$ // Неорг. материалы. — 1998. — Т. 34, №9. — С. 1031-1033.
4. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Коробуток Д.В., Литовченко. Оптические свойства полупроводников. — К.: Наукова Думка, 1987. — 608 с.
5. Берлов П.А., Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Коджеспиров Ф.Ф., Якунин А.Я. Рекомбинационная фотолюминесценция в кристаллах ZnS , легированного Al // Неорг. материалы. — 1985. — Т. 21, №9. — С. 1453-1456.
6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: ВШ, 1971. — 336 с.
7. Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. Спектры марганцевых центров свечения в сульфиде цинка // Журн. прикл. спектр. — 2002. — Т. 69, №5. — С. 646-649.