

©1994 г.

## СПЕКТРЫ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnIn_2S_4$

*В. Ф. Житарь, А. И. Мачуга, Е. Д. Арама*

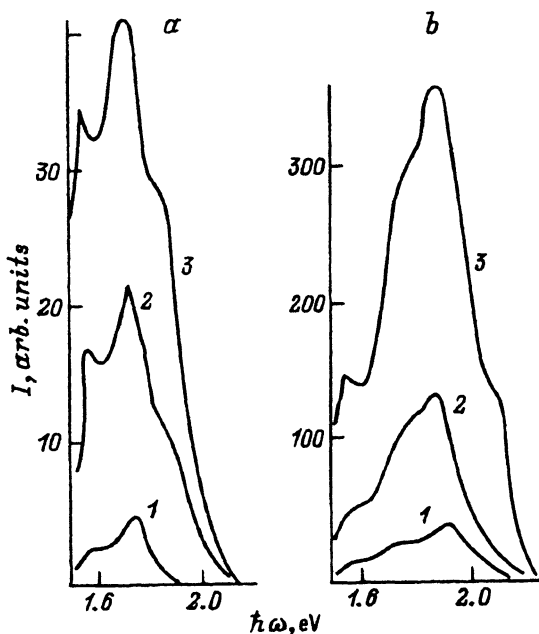
Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,  
277028, Кишинев, Молдова  
(Получена 20 января 1994 г. Принята к печати 1 апреля 1994 г.)

Представлены результаты исследования спектров катодолюминесценции монокристаллов  $ZnIn_2S_4$  при различных температурах и условиях возбуждения. Впервые установлено, что спектр излучения состоит из узких полос, приведена интерпретация, описана динамика их изменения.

Недавно соединения  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , в частности  $CaGa_2S_4$ , стали применяться в качестве эффективных люминофоров [1]. В этой связи и в плане выяснения механизма явлений исследуются и излучательные свойства монокристаллов  $ZnIn_2S_4$  гексагональной модификации (пространственная группа  $R_{3m}$ ). Например, при возбуждении люминесценции электронным пучком [2,3] обнаружено свечение образцов в области (2.4–3.0) эВ. Показано, что спектр излучения при 10 К состоит из полос с максимумами при 2.65 и 2.98 эВ, обусловленными соответственно зона-примесной и межзонной рекомбинацией. В работе [4] для кристаллов, облученных ионами неона, в спектрах фотолюминесценции при 80 К выявлена новая полоса с максимумом при 1.55 эВ, связанная с вакансиями цинка. Однако в известных нам работах не выявлено влияние условий возбуждения на спектр излучения вещества.

Цель данной работы состоит в определении влияния плотности тока и энергии пучка электронов на спектр излучения образцов  $ZnIn_2S_4$  при различных температурах.

Монокристаллы трехпакетного политипа соединения  $n$ -типа проводимости с темновой проводимостью  $\simeq 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  были получены, как в работе [3], из газовой фазы. Они представляют собой пластины с зеркальными поверхностями. Измеренные образцы были толщиной  $\sim 250$  мкм. Возбуждение катодолюминесценции осуществлялось с грани (0001) пучком электронов, обладающих ускоряющим напряжением в (40–100) КэВ. Измерение спектров катодолюминесценции проводилось при температурах 293 и 80 К по методике, описанной в работе [5]. Оптическое разрешение установки было не хуже 0.03 эВ.



Спектры катодолуминесценции пластин  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ .  
 $T, \text{K}$ :  $a - 293, b - 80$ .  
 $U, \text{КэВ}$ :  $1 - 50, 2 - 75, 3 - 100$ .

На рисунке представлены спектры катодолуминесценции монокристаллов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  при плотности тока  $10^{-3} \text{ А/см}^2$  и трех значениях ускоряющего напряжения. При 293 К в спектре (рис.  $a$ ), кроме отмеченной ранее полосы с максимумом 1.76 эВ, наблюдается новая полоса с максимумом при 1.54 эВ. Длинноволновое крыло данной полосы имеет резкий спад. Полуширина полос равна соответственно  $\approx 0.15$  и 0.09 эВ. На высокоэнергетическом крыле спектра наблюдается плато в области (1.8–1.9) эВ. При увеличении напряжения возбуждающих электронов наблюдается относительный рост интенсивности излучения полос с максимумами 1.54 и 1.76 эВ. Например, для 50 КэВ отношение  $I/I_m = 0.6$ , где  $I$  и  $I_m$  — интенсивности указанных выше полос соответственно. В случае  $U = 100 \text{ КэВ}$  это отношение равно 0.85. При температуре 80 К и тех же условиях возбуждения видно, что максимум основной полосы (рис.  $b$ ) смещается в коротковолновую область и занимает положение при 1.88 эВ. Менее интенсивный максимум наблюдается и при 1.80 эВ. Интенсивность излучения в максимумах растет приблизительно на порядок. При изменении температуры и ускоряющего напряжения положение максимума 1.54 сохраняется. Вместе с тем, хотя абсолютное значение интенсивности данной полосы растет, значение  $I/I_m$  убывает и при 100 КэВ составляет 0.47. Видимо, при уменьшении температуры энергия излучения перераспределяется в пользу коротковолновых полос. С увеличением ускоряющего напряжения растет глубина проникновения первичных электронов, а следовательно, и толщина излучающего слоя, что в конечном итоге приводит к проявлению длинноволновой полосы катодолуминесценции.

Спектры катодолуминесценции при 80 К, 40 КэВ и двух плотностях тока ( $10^{-5}$  и  $10^{-6} \text{ А/см}^2$ ) отличаются по интенсивности на порядок. При увеличении плотности возбуждающего тока растет интенсивность

излучения, максимум полосы при 1.76 эВ смещается до 1.88 эВ. Сама структура полос при этом сохраняется, в обоих случаях проявляется по три особенности при тех же значениях энергии. Данные при 10 К представлены в работе [3].

Анализ формы и полуширины полосы излучения с максимумом 1.76 эВ, влияния на нее интенсивности возбуждения, а также закономерности затухания излучения позволяют, как и ранее [6], отдать предпочтение донорно-акцепторной модели рекомбинации. При понижении температуры до 80 К происходит сдвиг максимума данной полосы излучения в коротковолновую область спектра с температурным коэффициентом  $-6.6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. В случае фотолюминесценции этот параметр равен  $-6.3 \cdot 10^{-4}$  эВ/К [6]. Судя по поведению полос с максимумами при 1.54 и 1.84 эВ, можно считать, что они обусловлены вакансиями катионов. В пользу этого свидетельствует и обнаруженный ранее при 293 К в области (1.4–1.5) эВ максимум в спектре фотопроводимости [7]. Дополнительную информацию в плане идентификации последних двух переходов дало бы сопоставление интенсивности излучения с концентрацией примесных центров, которая в данном случае неизвестна. Но проще всего для обеих полос исследовать кинетику затухания.

При увеличении ускоряющего напряжения бомбардирующих электронов, как описано выше, стимулируется механизм дефектообразования, который ответствен за полосу фотолюминесценции 1.55 эВ ( $T = 80$  К) кристаллов  $ZnIn_2S_4$ , имплантированных неоном. Это похоже на то, что при облучении соединения электронами с  $U > 50$  КэВ наряду с другими дефектами стимулируется образование френкелевских пар: вакансии цинка ( $V_{Zn}$ ) и цинк межузельный ( $Zn_i$ ), с которыми связана полоса с максимумом при 1.54 эВ. Это подтверждается и аналогичными данными для соединений  $ZnIn_2S_4$ ,  $CdIn_2S_4$  и  $ZnS$ , приведенными в работе [4].

Таким образом, показано, что широкополосный спектр катодолюминесценции  $ZnIn_2S_4$  имеет сложную структуру. При  $T = 293$  К явно проявляются полосы с максимумами 1.54, 1.74 и 1.84 эВ. Приведена возможная интерпретация и впервые описана динамика их изменения в зависимости от температуры и условий возбуждения.

### Список литературы

- [1] Б.Г. Тагиев, М.Г. Шахтагтинский, В.А. Джалилов, Т.А. Гюльмалыев, Б.М. Иззатов, Г.К. Асланов, О.Б. Тагиев, Я.Г. Талыбов. Изв. РАН. Неорг. матер., **29**, 1392 (1993).
- [2] А.Н. Георгобиани, В.Ф. Житарь, И.М. Тигиняну. Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР, **4**, 34 (1984).
- [3] Е.Д. Арама, В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, М.В. Чукичев. ЖПС, **50**, 503 (1989).
- [4] А.Н. Георгобиани, З.П. Илюхина, И.М. Тигиняну. ФТП, **16**, 366 (1982).
- [5] М.В. Чукичев, Д.М. Сабри, В.И. Соколов, Т.П. Суркова. Опт. и спектр., **68**, 200 (1990).
- [6] V.F. Zhitar, V.Ja. Raylyan, S.I. Radautsan. II Nuovo Cimento D, **2**, 1919 (1983).
- [7] Ф.Г. Доника, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан. Полупроводники системы  $ZnS-In_2S_3$  (Кишинев, Штиинца, 1980), с. 148.

Редактор Т.А. Полянская

# Cathodoluminescence spectra of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ single crystals

*V.F.Zhitar, A.I.Machuga, E.D.Arama*

Results of cathodoluminescence investigation of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  single crystals are presented. The spectra were obtained at different temperatures and excitations. It was found that a radiation spectrum consists of narrow bands. Their change dynamics is described and interpreted.

---