

О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка

© М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Получена 6 августа 1997 г. Принята к печати 26 октября 1997 г.)

Исследовано влияние способа возбуждения люминесценции на спектральный состав излучения в монокристаллах ZnS:Mn. Показана связь ближайшего окружения ионов Mn^{2+} и элементарных полос излучения света с максимумами на длинах волн $\lambda_m = 557, 578, 600, 616$ и 638 ± 2 нм в кристаллах сульфида цинка с различной концентрацией марганца.

Сульфид цинка, активированный марганцем, находит широкое техническое применение при создании источников света с излучением в желто-оранжевой области спектра. Марганцу как активатору сульфида цинка уделено довольно много внимания. Это вызвано тем, что материал ZnS:Mn обладает яркой и стабильной электролюминесценцией (ЭЛ) с большим сроком службы при возбуждении как переменным, так и постоянным электрическим напряжением. Однако, несмотря на большое количество работ, остается открытым вопрос о природе марганцевых центров свечения, образованных ионами Mn^{2+} , расположенными в разных местах реальной кристаллической решетки сульфида цинка, и механизме их возбуждения.

Цель работы — исследование влияния способа возбуждения люминесценции на спектральный состав излучения, обусловленного ионами марганца.

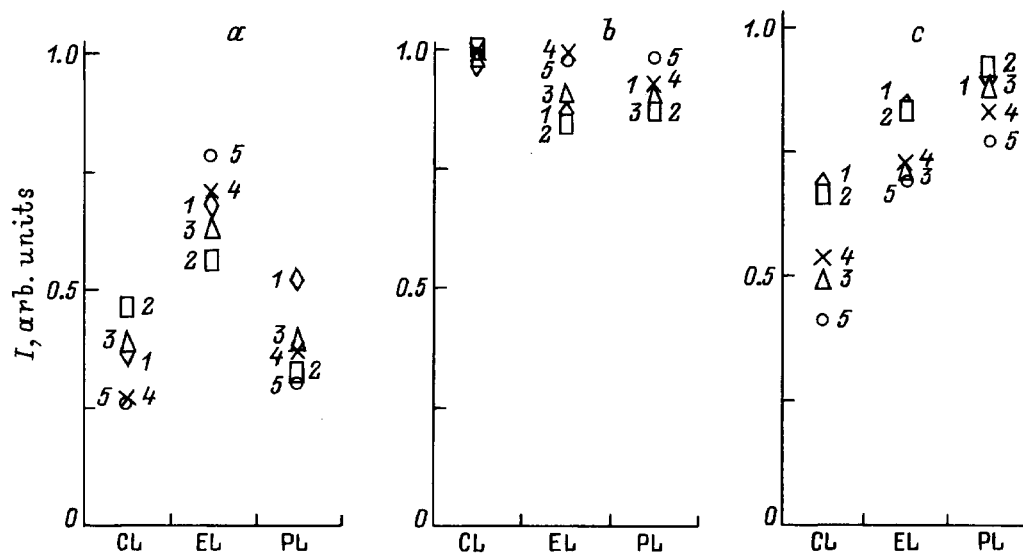
Исследования выполнены на монокристаллах ZnS:Mn, выращенных из расплава под давлением аргона. В качестве активатора использовалась соль α -MnS. Исследованы кристаллы с концентрацией активатора C_{Mn} в исходной шихте ($10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$) г MnS на 1 г ZnS при различных способах возбуждения люминесценции. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) изучены при возбуждении светом как с длиной волны $\lambda = 365$ нм, соответствующей примесному поглощению сульфида цинка, так и с длинами волн, соответствующими поглощению на ионах Mn^{2+} в сернистом цинке [1]. ЭЛ исследована при возбуждении переменным напряжением, соответствующим средним электрическим полям в кристалле $\sim (10^3 \div 10^5)$ В/см. Катодолюминесценция (КЛ) кристаллов возбуждалась электронами с энергией ~ 40 кэВ в приповерхностном слое толщиной $1.5 \div 2$ мкм [2].

При всех видах возбуждения спектр люминесценции зависит от концентрации марганца. При малых концентрациях марганца $C_{Mn} < 10^{-3}$ г/г, спектры испускания содержат полосы, связанные как с центрами самоактивированного свечения сульфида цинка с максимумом в голубой и зеленой областях, так и с марганцевыми центрами. Кристаллы с большой концентрацией марганца $C_{Mn} \geq 10^{-3}$ г/г, как правило, содержат только излучение ионов марганца, представляющее собой широкую полосу с максимумом в области $580 \div 590$ нм. По мере

увеличения концентрации марганца положение максимума излучения сдвигается в коротковолновую область спектра на $5 \div 8$ нм. Кроме того, положение максимума зависит от способа и условий возбуждения люминесценции [3]. Наблюдаемые особенности спектров излучения ионов Mn^{2+} в сернистом цинке объясняются сложной структурой полосы излучения. Анализ спектрального состава характеристик, выполненный с помощью обобщенного метода Аленцева [4], показал наличие элементарных полос с максимумами излучения при длинах волн $\lambda_m = 557 \pm 2, 578 \pm 2, 600 \pm 2, 616 \pm 2$ и 638 ± 2 нм, которые связаны с различным расположением ионов Mn^{2+} в реальной кристаллической решетке сульфида цинка [5,6]. Наиболее интенсивными являются полосы с $\lambda = 557, 578$ и 600 нм, они и определяют положение общего максимума полосы излучения марганца.

Интенсивность элементарных полос зависит от условий возбуждения люминесценции. Причина заключается в том, что при расположении ионов Mn^{2+} в разных местах кристаллической решетки ZnS различаются как вероятности излучательных переходов в самом ионе марганца (понижение симметрии внутрикристаллического поля увеличивает вероятность излучательного перехода [1]), так и механизм возбуждения: резонансный — от центров сенсibilизации [7,8] или непосредственно вследствие соударения с "горячими" электронами при ЭЛ, или в результате поглощения кванта света из области характеристического поглощения марганца в сернистом цинке при ФЛ.

Исследования ФЛ показали, что излучение марганцевых центров с $\lambda_m = 557$ нм практически имеет одинаковую относительную яркость как при возбуждении через центры сенсibilизации с помощью механизма резонансного возбуждения (длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{exc} = 365$ нм), так и непосредственно при поглощении квантов света из области поглощения ($\lambda_{exc} = 390, 430, 465$ или 498 нм). Полоса с $\lambda_m = 578$ нм имеет максимальную яркость при возбуждении светом с $\lambda_{exc} = 365$ нм. Длинноволновые элементарные полосы с $\lambda_m = 600, 616$ и 637 нм имеют максимальную яркость при возбуждении светом из области характеристического поглощения марганца в сернистом цинке. Приведенные результаты, по-видимому, можно



Изменение относительной интенсивности (I) полос с $\lambda_m = 557$ (a), 578 (b), 600 (c) при различных видах возбуждения люминесценции: фотолюминесценция (PL), электролюминесценция (EL), катодолуминесценция (CL). Концентрация марганца C_{Mn} , г/г: 1 — $5 \cdot 10^{-4}$, 2 — 10^{-3} , 3 — $5 \cdot 10^{-3}$, 4 — 10^{-2} , 5 — $5 \cdot 10^{-2}$.

объяснить следующим образом. Марганцевые центры, ответственные за линию $\lambda_m = 578$ нм, возбуждаются в основном за счет резонансного механизма от примесных точечных дефектов, выполняющих роль центров сенсibilизации. Это означает, что эти ионы Mn^{2+} расположены в местах скопления точечных дефектов, например, вблизи дислокаций или поверхности [9] на расстояниях $\sim (1 \div 1.2)$ нм — необходимое условие для резонансного взаимодействия центров.

Центры, излучающие при $\lambda_m = 600, 616$ и 637 нм, скорее всего располагаются в объеме кристалла в тех местах, где вблизи ионов Mn^{2+} мала концентрация центров сенсibilизации и, как следствие этого, яркость этих полос больше тогда, когда возбуждение осуществляется светом из области характеристического поглощения.

Яркость полосы с $\lambda_m = 557$ нм, практически не зависящая от способа возбуждения ФЛ, указывает на одинаковую вероятность механизмов резонансного и непосредственного поглощения света. При этом расстояния между центрами марганца и сенсibilизатора являются критическими для резонансного взаимодействия. На это указывает значительное уменьшение амплитуды полосы при понижении температуры, в то время как остальные элементарные полосы изменяются незначительно (понижение температуры уменьшает вероятность механизма резонансного взаимодействия).

Для более детального исследования местоположения марганцевых центров по объему кристалла исследован состав спектров излучения при возбуждении люминесценции разными способами: ФЛ, ЭЛ и КЛ. Полученные результаты для трех наиболее ярких элементарных полос с различной концентрацией марганца в кристаллах $ZnS:Mn$ представлены на рисунке. Из рисунка видно, что яркость полосы с $\lambda_m = 557$ нм максимальна при ЭЛ,

а при ФЛ и КЛ она меньше. Интенсивность полосы с $\lambda_m = 600$ нм максимальна при ФЛ и минимальна при КЛ (при получении этих результатов возбуждение ФЛ осуществлялось светом с длиной волны $\lambda_{exc} = 365$ нм).

Что касается наиболее яркой полосы с $\lambda_m = 578$ нм — наибольшая яркость излучения наблюдалась в КЛ.

В свою очередь эти результаты можно объяснить следующим образом: ФЛ при возбуждении светом с $\lambda_m = 365$ нм носит объемный характер, так как свет проникает на значительную глубину [10]. При ЭЛ светится не весь объем, а только та его часть, где концентрируется электрическое поле (в исследуемых кристаллах наблюдаемая ЭЛ имеет предпробойный характер [11]). В то же время КЛ можно считать поверхностной: свечение охватывает приповерхностную область глубиной $1.5 \div 2$ мкм.

Анализируя результаты, представленные на рисунке, можно сделать заключение о том, что марганцевые центры с излучением $\lambda_m = 557$ нм расположены в областях концентрации электрического поля в объеме кристалла при ЭЛ. Центры, дающие излучение $\lambda_m = 600$ нм, в основном располагаются в объемной части кристалла, при этом только часть из них попадает в область сильного электрического поля.

Максимальную интенсивность полосы с $\lambda_m = 578$ нм и полное отсутствие для этой полосы на поляризационной диаграмме круговой симметрии можно связать с расположением этих центров в местах скопления точечных дефектов и с искажением кристаллической решетки. Такими местами могут быть как сама поверхность, так и дефекты между блоками кристалла. В то же время большая интенсивность не может быть обусловлена просто большим количеством этих центров по сравнению с остальными. Действительно, исходя из того, что ионы марганца равномерно распределены по объему

кристалла [12], можно полагать, что рассматриваемые дефекты занимают лишь незначительную часть объема всего кристалла. Поэтому их число будет минимально по сравнению с остальными. В это же время расположение этих центров в искаженном внутрикристаллическом поле должно привести к увеличению вероятности излучательных переходов в самом ионе Mn^{2+} [1] по сравнению с другими типами марганцевых центров свечения. Кроме того, близкое расположение центров сенсibilизации вызывает усиление механизма резонансного возбуждения, имеющего большую вероятность по сравнению с другими механизмами возбуждения при ФЛ, ЭЛ и КЛ. Кроме того, при приложении электрического поля (в ЭЛ) дислокации и поверхностные дефекты могут быть местами концентрации электрического поля [13]. Перечисленные причины позволяют понять максимальную интенсивность этой полосы по сравнению с остальными при всех видах и способах возбуждения люминесценции.

Что касается остальных типов марганцевых центров, то скорее всего в наибольшем количестве содержатся центры, ответственные за полосу с $\lambda_m = 600$ нм. В пользу этого говорят следующие факты. Во-первых, эта полоса имеет значительную интенсивность, несмотря на то что она обусловлена ионами марганца Mn^{2+} , расположенными в кубической решетке с внутрикристаллическими полями высокой симметрии (на что указывает круговая симметрия поляризационных диаграмм [14]), и, следовательно, в этих центрах имеется меньшая вероятность излучательных переходов по сравнению с остальными центрами. Во-вторых, наблюдаемое значительное увеличение этой полосы по сравнению с остальными в ФЛ в случае возбуждения светом с энергией, соответствующей собственному поглощению марганца, а также в ЭЛ в электрических полях, где преобладающим является механизм возбуждения [8], указывает на большое количество этих центров по сравнению с остальными.

Список литературы

- [1] Д. Кюри, Д.С. Пренер. В кн.: *Физика и химия соединений A_2B_6* (М., 1970).
- [2] Н.Д. Борисенко, В.И. Клименко, Б.А. Полежаев. *ЖПС*, **48**, 1012 (1988).
- [3] Н.Д. Борисенко, В.И. Клименко, Б.А. Полежаев. *ЖПС*, **50**, 475 (1989).
- [4] М.В. Фок. *Тр. ФИАН СССР*, **59**, 3 (1972).
- [5] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. *ЖПС*, **55**, 452 (1991).
- [6] Н.Д. Борисенко, Б.А. Полежаев. *ЖПС*, **53**, 1020 (1990).
- [7] Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, Е.Г. Кучуков, Б.А. Полежаев. В сб.: *Вопросы физики электролюминесценции* (Днепропетровск, 1979).
- [8] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. *ЖПС*, **52**, 36 (1990).
- [9] Н.Н. Новиков. *Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов* (Киев, 1983).
- [10] А.И. Вихорев. В сб.: *Материалы и приборы радиоэлектроники* (Днепропетровск, 1982).
- [11] Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. *Изв. вузов. Физика*, вып. 9, 205 (1985).
- [12] А.Я. Якунин, И.В. Штамбур, А.С. Кушнир, С.А. Омельченко. *Изв. вузов. Физика*, вып. 10, 44 (1973).
- [13] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках* (М., 1974).
- [14] А.А. Андреев, Н.Д. Борисенко, А.И. Вихорев, Ф.Ф. Коджеспиров, Е.Г. Кучуков, Б.А. Полежаев. В сб.: *Тез. докл. XXVI Всес. совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры)* (Рига, 1980).

Редактор Л.В. Шаронова

On the nature of luminous manganese centers in zinc sulphide single crystals

M.F. Bulany, B.A. Polejaev, T.A. Prokofyev

Dnepropetrovsk State University,
320625 Dnepropetrovsk, Ukraine