

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ZnS

П. А. Берлов, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко

Днепропетровский государственный университет, 320625, Днепропетровск, Украина
(Получена 3 декабря 1992 г. Принята к печати 26 января 1993 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции в пластически деформированных монокристаллах ZnS, содержащих примеси Mn, Cu и Al. Показано, что тип излучательных переходов можно установить по виду зависимости интенсивности спектральных полос ФЛ от степени пластической деформации.

Определение типов излучательных переходов, параметров центров рекомбинации является важным и необходимым этапом в теоретических и экспериментальных исследованиях оптических свойств полупроводников с целью разработки новых оптоэлектронных приборов на их основе. Несмотря на определенные успехи в этой области, в настоящее время еще не разработаны универсальные и однозначные по трактовке получаемого результата методы определения типов излучательных переходов в полупроводниках; каждый из известных методов обладает своими достоинствами и недостатками.

В [1,2] предложен метод определения типов излучательных переходов в полупроводниках, основанный на анализе кинетик фотопроводимости, фотолюминесценции (ФЛ) и результатов по изменению концентрации носителей заряда на фоточувствительных парамагнитных центрах, наблюдаемых одновременно при включении и выключении различных инфракрасных подсветок, действующих на фоне постоянного ультрафиолетового возбуждения. Анализ экспериментальных данных при этом проводился на ЭВМ. Однако практическая реализация такого метода затруднена. Она требует сложного эксперимента с применением нестандартного оборудования, а также выполнения расчетного машинного эксперимента на ЭВМ.

В данной работе предлагается методика, позволяющая получать практически экспресс-информацию о типах излучательных переходов в монокристаллах сульфида цинка, не выполняя каких-либо предварительных измерений. Кроме того, данная методика позволяет увеличить достоверность определения типов излучательных переходов, так как выявляет критерии, по которым можно выделять рекомбинационную люминесценцию донорно-акцепторной пары среди других видов рекомбинационной люминесценции через локальные центры, а также отличать рекомбинационную люминесценцию донорно-акцепторной пары от полос внутрицентральной люминесценции.

Указанная цель достигается тем, что измерения проводят при различной степени пластической деформации образца, максимальная величина которой равна ~20%; направление воздействия деформирующей силы составляет 45° к кристаллографическому направлению [111]; в процессе деформации образец выдерживался при постоянной температуре 200 °С, при этом тип излучательных переходов устанавливаются по виду зависимости интенсивности спектральных полос от степени пластической деформации: при уменьшении яркости до величины ~0.5 от начальной тип излучательного перехода — рекомбинация через донор-

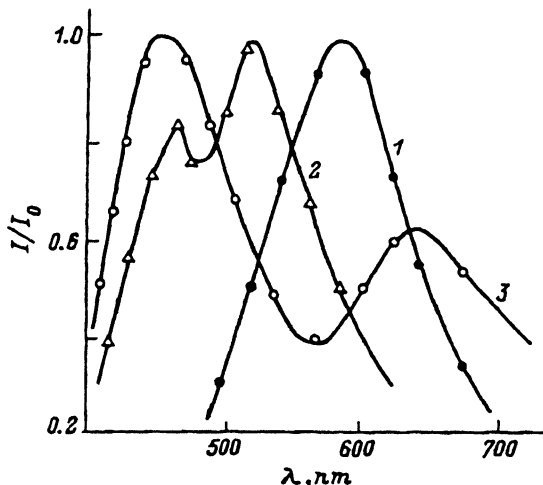


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{ZnS}(\text{Mn})$ (1), $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Al})$ (2) и $\text{ZnS}(\text{Al})$ (3).

но-акцепторную пару, при увеличении яркости рекомбинационный переход осуществляется с участием свободных носителей заряда, т. е. по механизму Шена—Клазенса или Ламбэ—Клика.

Известно, что пластическая деформация монокристаллов типа $A^{II}B^{VI}$ обусловлена движением дислокаций, что в свою очередь приводит к сильному изменению энергетических характеристик образцов, структуры кристаллической решетки и локальной симметрии центров. Это обуславливает существование изменений электрических и оптических свойств кристаллов [3]. Эти явления могут быть использованы для определения типов излучательных переходов в полупроводниках.

Методика апробирована на монокристаллах ZnS , выращенных из расплава под давлением инертного газа, с примесями Mn , Al и Cu . Исследованы монокристаллы, легированные одной примесью, двумя и в различных сочетаниях, и тремя одновременно. Концентрация Mn составляла 10^{18} — 10^{19} , Al — 10^{19} — 10^{20} , Cu — 10^{18} — 10^{19} см^{-3} . Выбор примесей здесь не случайный. Известно, что ионы Mn в ZnS создают внутрицентровую полосу люминесценции с $\lambda = 585$ нм, ионы Cu в ZnS входят в состав донорно-акцепторных пар, ответственных за полосы люминесценции $\lambda = 465$ и 525 нм. Длина волны излучения зависит от типа донора, акцепторными здесь являются компенсированные атомы меди, замещающие цинк в узле решетки ($\text{Cu}^+ \text{Zn}^{2+}$). Примесь Al входит в состав А-центра, ответственного в ZnS за полосу люминесценции с $\lambda = 460$ нм, реализующуюся по механизму Шена—Клазенса. Спектры ФЛ монокристаллов $\text{ZnS}(\text{Mn})$, $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Al})$ и $\text{ZnS}(\text{Al})$ представлены на рис. 1. В дальнейшем мы следили за изменением яркости люминесценции в максимумах полос излучения в зависимости от степени пластической деформации.

Образцы для исследований вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами граней $2 \times 2 \times 4$ и $3 \times 3 \times 6$ мм, так чтобы базисная плоскость (111) располагалась под углом 45° к деформирующему напряжению. Пластическая деформация образцов осуществлялась с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 17$ мкм/мин.

Исследованные кристаллы представляли собой двойники сфалерита [4]. Как известно [5, 6], при пластической деформации происходит структурная переориентация микродвойников и политипов сульфида цинка в структуру одно-

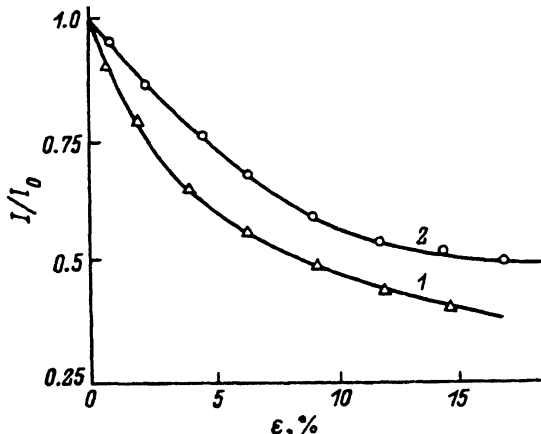


Рис. 2. Зависимости интенсивностей люминесценции в максимумах полос излучения с $\lambda = 465$ (1) и 525 нм (2) от степени пластической деформации кристаллов ZnS(Cu, Al).

ориентированного сфалерита. Перестройка структуры осуществляется благодаря послойному смещению плотноупакованных слоев в одной из двух кубических областей, которая является неустойчивой при выбранном направлении сдвиговых сил. Полная перестройка кристалла ZnS в структуру одноориентированного сфалерита происходит при пластической деформации $\sim 18\%$. В таких кристаллах послойно перемещается $\sim 50\%$ донорно-акцепторных пар; следовательно, яркость полос люминесценции, связанных с излучательной рекомбинацией донорно-акцепторных пар, в деформированных кристаллах будет уменьшаться, а при деформации 18—20% будет составлять 50% от начальной. Такие закономерности справедливы для полос люминесценции с $\lambda = 465$ и 525 нм (рис. 2).

При пластической деформации необходимо учитывать влияние движущихся дислокаций на процесс освобождения локализованных носителей заряда. В кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$ это приводит к интенсивному выбросу электронов в зону проводимости с локальных уровней. Такой процесс может быть необратимым, так как неподвижная дислокация обладает зарядом, электрическое поле которого препятствует захвату электронов ловушками, расположенными вблизи дислокации. Очевидно, подобное явление имеет место и в пластически деформированных монокристаллах ZnS, где деформация 3—5% вызывает увеличение электропроводности более чем на порядок. В дальнейшем с увеличением степени деформации электропроводность меняется незначительно. Часть свободных электронов, освобожденных дислокациями с мелких уровней, перезахватывается на более глубокие центры, для которых радиус взаимодействия с дислокациями имеет существенно меньшее значение. Такое действие дислокаций приводит к необратимым дополнительным изменениям интегральной яркости полосы люминесценции с $\lambda = 465$ нм.

Это обстоятельство приводит к увеличению яркости тех полос люминесценции, которые связаны с рекомбинацией по механизму Ламбэ—Клика или Шена—Клазенса. Для наших образцов такой характер изменения интенсивности люминесценции от величины пластической деформации наблюдается для полосы с $\lambda = 460$ нм (рис. 3). Из сказанного становится ясно, как можно отличать рекомбинационную люминесценцию донорно-акцепторной пары от рекомбинационной люминесценции по механизму Ламбэ—Клика или Шена—Клазенса. На образцах с примесью марганца интенсивность полосы внутрицентральной люминесценции с $\lambda = 585$ нм уменьшалась. Однако здесь важно подчеркнуть, что характер изменения интенсивности люминесценции от деформации

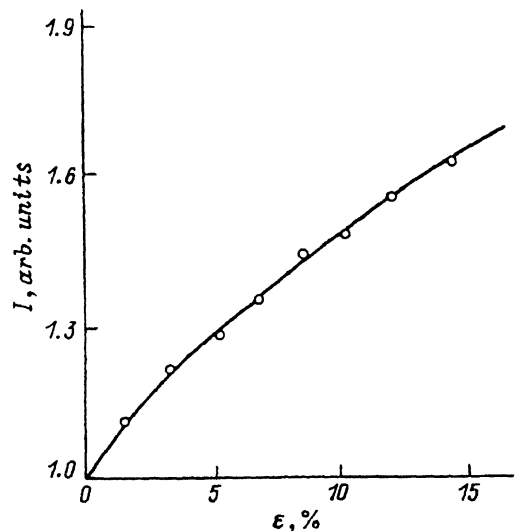


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции в максимуме полосы излучения с $\lambda = 460$ нм от степени пластической деформации кристаллов $ZnS(Al)$.

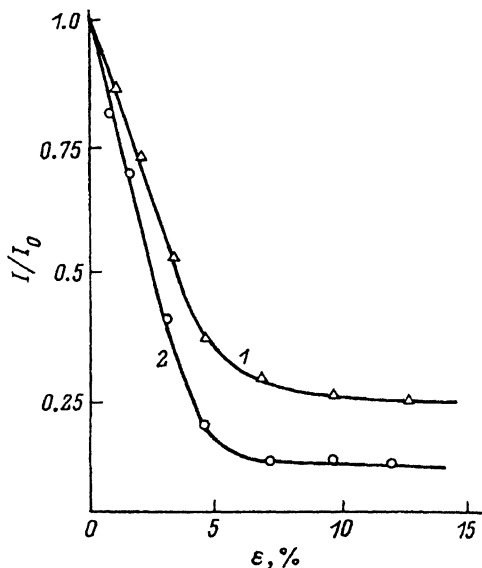


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции в максимуме полосы излучения с $\lambda = 585$ нм от степени пластической деформации в образцах $ZnS(Mn)$ с концентрациями примеси $Mn 10^{-3}$ (1) и 10^{-2} г/г (2).

зависит от концентрации марганца, следовательно, при деформации $\sim 18\%$ яркость этой полосы не обязательно уменьшается до величины ~ 0.5 . Этот факт позволяет отличать рекомбинацию донорно-акцепторной пары от внутрицентральной люминесценции. Как видно из рис. 4, для образцов с различной концентрацией марганца интенсивности ФЛ при увеличении степени пластической деформации уменьшается до уровней, существенно меньших, чем уровень ~ 0.5 , так для концентрации марганца $\sim 10^{-2}$ г/г он равен 0.1, а для концентрации $\sim 10^{-3}$ г/г 0.2. По существенному различию этих уровней в зависимости от типов излучательных переходов и определяется достоверность настоящей методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. В. Коваленко, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко, А. Я. Якунин. Изв. АН СССР. Сер. физ., 40, 1817 (1976).
- [2] П. А. Берлов, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко и др. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 21, 1453 (1985).
- [3] Г. Е. Архангельский, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок, Н. А. Якунина. Тр. ФИ АН СССР, 164, 43 (1985).
- [4] А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко. Изв. вузов СССР. Физика, 10, 44 (1973).
- [5] Б. А. Абдикамалов, С. И. Бредихин, М. П. Кулаков и др. ФТТ, 18, 2468 (1976).
- [6] С. А. Омельченко, С. И. Бредихин, П. А. Берлов и др. ФТТ, 24, 2803 (1982).

Редактор В. В. Чалдышев