

ЭЛЕКТРО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ZnS

В. И. Клименко, А. М. Мурадян, А. В. Соловьев, С. З. Шмурак

Проводится сравнительное исследование спектральных характеристик электролюминесценции (ЭЛ), возбуждаемой переменным электрическим полем (частота 10 кГц, средняя напряженность 10^2 — $5 \cdot 10^3$ В/см) и фотолюминесценции (ФЛ) микродвойниковых кристаллов ZnS—Cu. Показано, что спектры ФЛ и ЭЛ отличаются во всем исследованном интервале температур 77—300 К. В спектре ЭЛ при 77 К наряду с обычно наблюдающимися в кристаллах ZnS—Cu полосами ($\lambda_{\max} \sim 450, \sim 510, \sim 630$ мкм) обнаружена новая полоса ($\lambda_{\max} \sim 410$ мкм). В спектре ФЛ наблюдается узкая полоса $\lambda_{\max} \sim 369$ мкм при 77 К. Обнаружено различие в ходе температурных зависимостей ЭЛ и ФЛ. ЭЛ имеет минимум при $T_{\min} \sim 170$ —180 К. Интенсивность ЭЛ при T_{\min} более чем на порядок меньше, чем при 77 и 300 К. В то же время температурная зависимость ФЛ монотонно уменьшается при повышении T . Предложен механизм ЭЛ, объясняющий полученные в работе экспериментальные данные.

В работе [1] было обнаружено уменьшение объема, занимаемого дефектами упаковки при длительном возбуждении метастабильных форм (МФ) кристаллов ZnS в переменном электрическом поле, средняя напряженность которого $E \sim 10^2$ — 10^4 В/см. Стимулируемый переменным электрическим полем процесс уменьшения концентрации дефектов упаковки протекает синхронно с уменьшением интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) (старением) образца. В кристаллах, в которых переход МФ—ЗС (кубическая структура) завершен, например в продеформированных на 18 % МФ ZnS, ЭЛ уменьшается более чем на два порядка.

Осуществление структурных изменений в ZnS при воздействии переменного электрического поля E , наблюдение анизотропии влияния E на ЭЛ в сульфиде цинка, уменьшение ЭЛ при пластической деформации МФ ZnS и ряд других экспериментов свидетельствуют о том, что в процессе ЭЛ ZnS в переменном электрическом поле принимают участие частичные дислокации [1].

Для дальнейшего выяснения механизма ЭЛ в настоящей работе предпринято сравнительное исследование спектральных характеристик ЭЛ и фотолюминесценции (ФЛ) микродвойниковых (МД) кристаллов ZnS.

Наблюдается различие спектров ЭЛ и ФЛ во всем исследованном интервале температур 300—77 К. В спектре ЭЛ при 77 К наряду с обычно проявляющимися в ZnS—Cu полосами ($\lambda_{\max} \sim 450, \sim 510, \sim 630$ мкм) наблюдается полоса с $\lambda_{\max} \sim 410$ мкм. В спектре ФЛ обнаружена узкая коротковолновая полоса ($\lambda_{\max} \sim 369$ мкм при 77 К и $\lambda_{\max} \sim 383$ мкм при 300 К).

Обнаружено также различие в ходе температурных зависимостей ЭЛ и ФЛ. ЭЛ имеет минимум при $T_{\min} \sim 170$ —180 К. При 77 и 300 К интенсивность ЭЛ примерно на порядок выше, чем при T_{\min} . В то же время ФЛ монотонно уменьшается при повышении T .

На основании полученных в работе данных сделан вывод о том, что ФЛ и ЭЛ осуществляются геометрически в разных областях образца. Предложен механизм ЭЛ, объясняющий экспериментальные данные.

Исследования проводились на выращенных из расплава кристаллах $ZnS-Cu$ ($3 \cdot 10^{-3}$ %) в атмосфере аргона при давлении 150 атм. Размеры образцов $2 \times 2 \times 4$ мм, огранка (1210) и (1011) (в гексагональной индексации). При этом активная при деформации плоскость скольжения (0001) расположена под углом 45° к деформирующему напряжению.

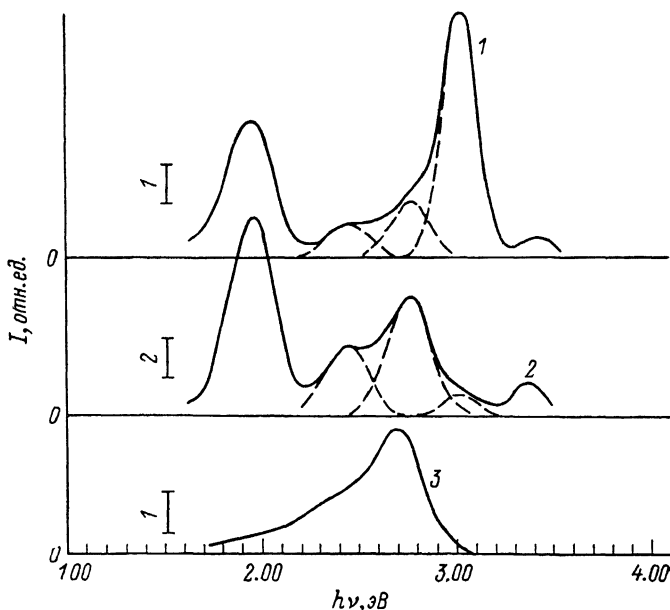


Рис. 1. Спектры ЭЛ кристаллов $ZnS-Cu$.

1 — ЭЛ при 77 К; 2 — ЭЛ при 77 К после возбуждения ЭЛ в течение 20 мин при 300 К; 3 — ЭЛ при 300 К. Возбуждение ЭЛ производилось при 10 кГц, $E=5 \cdot 10^3$ В/см. Штриховые линии — разложение спектра. Слева указан масштаб.

Образец располагался в кристате на специальном держателе. Температура образца могла повышаться до ~ 500 К для ликвидации запасенной светосуммы и понижаться до 77 К. При помощи диафрагмы, закрепленной на поверхности образца, выделялась область $\phi \sim 0.5$ мм. Образец находился в парах азота.

Электрическое поле $40-10^3$ В частотой 10 кГц прикладывалось к граням (1011) через контакты из индий-галлиевой амальгамы, омичность которых проверялась.

Изучение спектральных характеристик ЭЛ и ФЛ осуществлялось с использованием монохроматора МДР-4 и ФЭУ-79 или 106. ФЛ возбуждалась лазером ЛГИ-21 ($\lambda=337.1$ мкм) или лампой ДКСШ-200, и монохроматором МДР-2.

2. Результаты эксперимента

В спектрах ЭЛ при 77 К исследуемых в настоящей работе образцов наряду с обычно проявляющимися в кристаллах $ZnS-Cu$ полосами с $\lambda_{max} \sim 450$ (~ 2.76 эВ), ~ 510 (~ 2.43 эВ) и ~ 630 мкм (~ 1.97 эВ), соответствующими голубым (Г), зеленым (З) и красным (К) центрам свечения [2, 3], наблюдаются полосы с $\lambda_{max} \sim 370$ (~ 3.35 эВ) и ~ 410 мкм (~ 3.02 эВ) (рис. 1). Как видно из рис. 1, полоса 3.02 эВ (назовем ее Ф-полосой) является самой интенсивной в спектре ЭЛ, полоса 3.35 эВ имеет наименьшую интенсивность.

¹ Кристаллы выращены М. П. Кулаковым и Н. Н. Колесниковым, за что авторы выражают им искреннюю благодарность.

При повышении температуры I свечения Γ -, 3 - K -центров вначале уменьшается, достигает минимума при $T_{\min} \sim 170-180$ К,

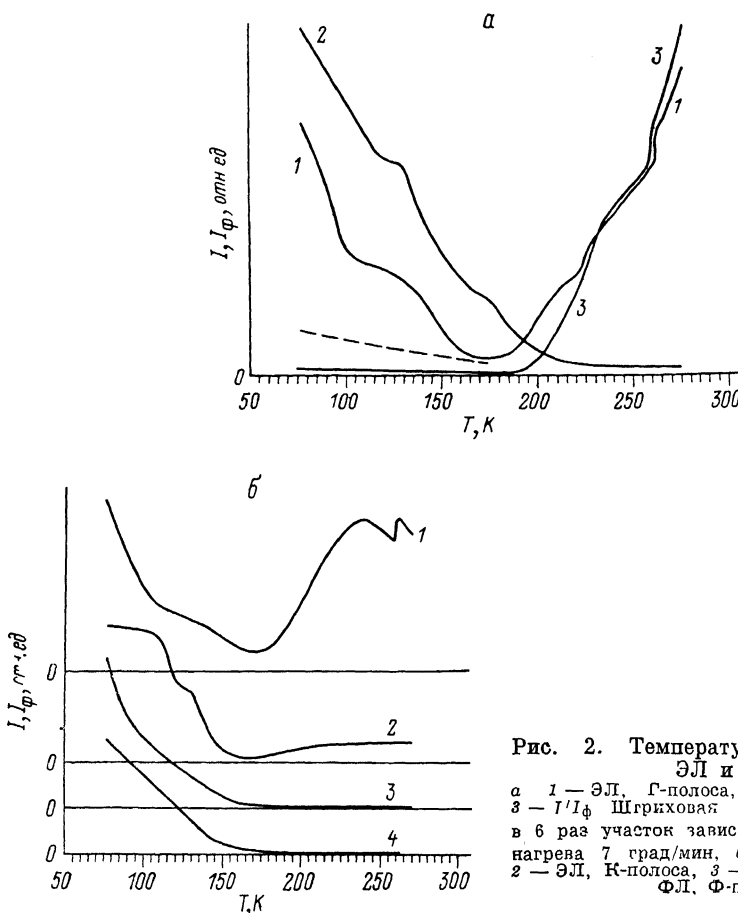


Рис. 2. Температурные зависимости ЭЛ и ФЛ.
 а 1 — ЭЛ, Γ -полоса, 2 — ФЛ, Γ -полоса, 3 — I/I_{ϕ} Шгриховая линия — увеличенный в 6 раз участок зависимости I/I_{ϕ} Скорость нагрева 7 град/мин, б 1 — ЭЛ, 3-полоса, 2 — ЭЛ, K -полоса, 3 — ЭЛ, Ф-полоса, 4 — ФЛ, Ф-полоса

а затем снова увеличивается (рис. 2, а, б). Интенсивности ЭЛ Γ - и 3 -полос при 300 и 77 К примерно равны, в то же время свечение K -центров при 300 К примерно на порядок меньше, чем при 77 К, поэтому эта полоса практически не проявляется в спектре ЭЛ при 300 К. В минимуме интенсивность ЭЛ Γ -, 3 - и K -полос более чем на порядок меньше, чем при 77 К.

Интенсивность свечения Ф-центров быстро уменьшается при повышении T . При 200 К она примерно на два порядка меньше, чем при 77 К. В отличие

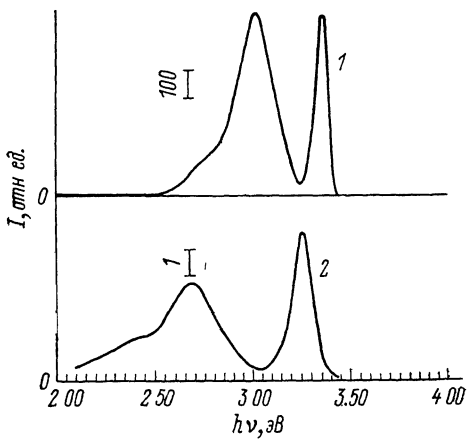


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции кристаллов $ZnS-Cu$.
 $T=77$ (1) и 300 К (2) Слева указан масштаб

от Γ -, 3 - и K -центров Ф-центры разрушаются при возбуждении ЭЛ при температурах выше 77 К. Действительно, если образец, в котором при 77 К наблюдается Ф-полоса, нагреть до 300 К и в течение 20 мин возбуждать ЭЛ полем $5 \cdot 10^3$ В/см с частотой 10 кГц, то после охлаждения

в спектре ЭЛ при 77 К Ф-полоса уменьшается более чем на порядок и спектр принимает привычный вид, доминирующими являются Г-, З- и К-полосы (рис. 1). Все эти полосы увеличиваются после разрушения Ф-центров примерно в одинаковой степени (в несколько раз). Более длительное возбуждение ЭЛ при 300 К приводит к полному исчезновению Ф-полосы.

Важно отметить, что разрушения Ф-центров не происходит, если нагреть образец до 300 К, а затем охладить его. Ф-центры сохраняются также, если освещать кристалл при всех T вплоть до 300 К светом с $\lambda = 325 \div 337.1$ мкм.

Таким образом, Ф-центры, проявляющиеся в спектре ЭЛ, устойчивы к действию света и нагреву до комнатной T , но разрушаются под действием электрического поля при $T > 77$ К.

Спектр ЭЛ при комнатной температуре (рис. 1) содержит полосы Г с $\lambda_{\max} \sim 465$ мкм (~ 2.67 эВ) и полосы З с $\lambda_{\max} \sim 525$ мкм (~ 2.36 эВ). Полосы Ф и 370 мкм отсутствуют. Интенсивность К-полосы незначительна.

Спектр ФЛ существенно отличается от ЭЛ при соответствующих температурах (рис. 3). При 77 К в спектре ФЛ присутствуют полосы Ф (410 мкм), Г (~ 450 мкм) и коротковолновая полоса с $\lambda_{\max} \sim 369$ мкм (~ 3.36 эВ). Коротковолновая полоса, являющаяся наиболее узкой в спектре ФЛ, имеет полуширину ~ 6 мкм (0.06 эВ). В некоторых образцах наблюдаются спутники полосы 369 мкм, имеющие более слабую интенсивность, — это полосы с $\lambda_{\max} \sim 366$ (3.39 эВ), ~ 374 (3.32 эВ) и ~ 380 мкм (3.26 эВ).

При повышении температуры интенсивность всех полос ФЛ уменьшается (рис. 3). Интегральная интенсивность ФЛ при 300 К примерно на два порядка меньше, чем при 77 К. При комнатной температуре коротковолновая полоса сдвигается в область больших длин волн и уширяется. Она имеет при 300 К максимум при ~ 383 мкм (~ 3.24 эВ) и полуширину ~ 15 мкм (~ 0.12 эВ) (рис. 3). Кроме того, в спектре ФЛ при 300 К наблюдаются полосы Г ($\lambda_{\max} \sim 465$ мкм) и З ($\lambda_{\max} \sim 525$ мкм) (рис. 3). В некоторых образцах наблюдается также слабое свечение с $\lambda_{\max} \sim 630$ мкм.

Следует отметить, что в спектрах ФЛ при 77 К полоса 369 мкм наблюдается преимущественно в пластически деформированных ZnS—Cu, в то же время при $T=300$ К свечение с $\lambda_{\max} \sim 383$ мкм наблюдается практически во всех исследованных кристаллах данной партии.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

В чем причина столь разительного отличия спектров ЭЛ и ФЛ?

Можно предположить, что при возбуждении ЭЛ (ФЛ) происходит «перестройка» центральной структуры образца. Этим и обусловлено различие спектров ЭЛ и ФЛ. Если это предположение верно, то включение электрического поля E (света I) должно изменять спектральный состав ФЛ (ЭЛ). Для проверки этого предположения исследовалось свечение при одновременном воздействии электрического поля и света. Совместное действие E и I производилось при следующих соотношениях между интенсивностями ЭЛ (I) и ФЛ (I_{ϕ}): 1) $I_{\phi} \ll I$ ($I=10 I_{\phi}$), 2) $I_{\phi} \gg I$ ($I_{\phi} = 10 I$), 3) $I=I_{\phi}$.

Следует прежде всего отметить, что спектральный состав ФЛ и ЭЛ при раздельном действии E и I не изменяется при всех используемых нами электрических полях и интенсивностях света. При соотношениях «1» и «2» спектры соответственно ЭЛ и ФЛ практически не изменялись. При условии «3» результирующий спектр — аддитивное сложение спектров ФЛ и ЭЛ.

Эти эксперименты, являющиеся прямой проверкой высказанного выше предположения, свидетельствуют о его несостоятельности. По-видимому, можно назвать лишь одну причину различия спектров ЭЛ и ФЛ: эти процессы осуществляются геометрически в разных областях образца с раз-

личным распределением центров свечения. Такой вывод подтверждается уже имеющимися экспериментальными данными. Действительно, ФЛ определяется центрами, расположенными в объеме образца, в который проникает возбуждающий ФЛ свет. В исследуемых нами кристаллах свет с $\lambda = 337.1$ мкм возбуждает центры (ослабляется в e раз) в слое приблизительно несколько десятков микрон. В то же время ЭЛ, согласно [1], наблюдается в областях вокруг пор. Вероятно, распределение Ф-, Г-, З-, К-центров свечения вблизи пор и в объеме образца различно.

В пользу того, что за ФЛ и ЭЛ ответственны различные области образца, свидетельствуют также отличительные особенности Ф- и коротковолновой полос при возбуждении ЭЛ и ФЛ.

Коротковолновая полоса имеет значительную интенсивность в спектрах ФЛ, в то время как в спектрах ЭЛ она очень слаба. При возбуждении ЭЛ при 300 К Ф-полоса исчезает, при этом она практически не изменяется в спектре ФЛ. Приведенные выше экспериментальные факты свидетельствуют, на наш взгляд, о справедливости высказанного предположения.

Остановимся на природе Ф-полосы. Анализ литературных данных [4] показывает, что наиболее близка к Ф полоса 405 мкм, которую приписывают вакансиям серы V_s -центрам. Если предположить, что такова же и структура Ф-центров, то изменение Ф-полосы при приложении к образцу электрического поля можно объяснить следующим образом.

При движении дислокаций под действием электрического поля в области пор происходит уничтожение вакансий серы либо в результате захвата V_s дислокациями, экстраплоскость которых заканчивается ионами серы (β -дислокации), либо в результате миграции V_s в пору в результате взаимодействия положительно заряженных α -дислокаций, экстраплоскость которых оканчивается ионами цинка, с положительно заряженной V_s . Повышение температуры повышает и подвижность дислокаций, и подвижность V_s , поэтому при увеличении T эффективность разрушения Ф-полосы возрастает.

Высказанные соображения по поводу природы Ф-полосы нуждаются в дополнительном экспериментальном подтверждении.

Одним из основных аргументов в пользу того, что движущиеся дислокации определяют процесс ЭЛ в ZnS, является наблюдающееся параллельно со старением уменьшение концентрации дефектов упаковки. Как показано в [5, 6], переход метастабильных форм ZnS в устойчивую при комнатной температуре кубическую структуру осуществляется при движении частичных дислокаций, при этом идет послойная переориентация исходного образца.

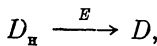
При реализации структурного перехода в результате пластической деформации осуществляется однонаправленное движение дислокаций одного типа. Смена направления деформации на обратное (изменение направления движения дислокаций) приводит к изменению последовательности плотноупакованных слоев в конечной ЗС-структуре (например, $\dots ABCABC \dots$ на $\dots ACBACB \dots$) [6]. Поэтому прежде всего следует понять, каким образом переменное электрическое поле может вызвать структурный переход — однонаправленное движение дислокаций.

Движение дислокаций под действием E может быть следствием 1) обратного пьезоэффекта, 2) электростатического взаимодействия заряженной дислокации с полем. В переменном электрическом поле оба этих процесса вызовут колебательное движение дислокаций. Наличие градиента механического напряжения вблизи пор будет приводить к однонаправленному движению дислокаций. При этом направление движения дислокаций будет выделено градиентом механического напряжения.

Оценим вклад механизмов «1» и «2» в процесс движения дислокаций. Деформация ϵ , связанная с приложением к образцу электрического поля E , равна [7] $\epsilon = d_{14}E$, где d_{14} — пьезоконстанта. Соответствующее этой деформации механическое напряжение $\Delta \sigma_n = \epsilon E_0$, где E_0 — модуль упругости. При $E = 5 \cdot 10^3$ В/см $\Delta \sigma_n \sim 2$ кг/см². Величина $\Delta \sigma$ в случае реализа-

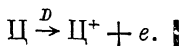
ции механизма «2» определяется соотношением [8] $\Delta \sigma_F = 2qE/b$, где q — заряд дислокации, b — вектор Бюргерса. При $E = 5 \cdot 10^3$ В/см $\Delta \sigma_E \sim \sim 50$ кг/см². Хотя, согласно оценке, $\Delta \sigma_E$ значительно больше $\Delta \sigma_n$, тем не менее для окончательного выбора механизма («1» или «2») требуются дополнительные эксперименты.

Из-за концентрации электрического поля вблизи поры [9] $\Delta \sigma$ может возрасти в несколько раз и приблизиться к значению предела упругости ($\sigma_y \sim 300$ кг/см²). Учитывая наличие градиента механического напряжения вблизи поры, а также то обстоятельство, что осуществляемый при движении частичных дислокаций переход метастабильных форм ZnS в 3С-структуру энергетически выгоден [10], считаем, что движение частичных дислокаций под действием электрических полей E , используемых в работе, возможно. Схематически этот процесс можно представить следующим образом



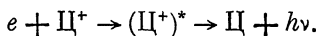
где D_n , D — неподвижные и движущиеся дислокации.

В сильных электрических полях E_d , создаваемых заряженной дислокацией ($E_d \sim 5 \cdot 10^6$ В/см на расстоянии $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ см [11]), электроны e , локализованные на активаторных центрах (Ц), туннелируют в зону проводимости [11]. Схематически этот процесс можно представить в виде



Освобожденные дислокациями электроны могут участвовать в следующих процессах.

1) Рекомбинировать с ионизованными центрами (стимулированная электрическим полем деформационная люминесценция)

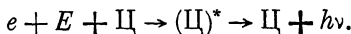


2) Приобретать энергию, достаточную для ионизации центра свечения в областях концентрации электрического поля. Отметим, что энергия, приобретаемая электроном на длине свободного пробега в ZnS ($\sim 10^{-6}$ см [12]) в используемых в настоящей работе полях ($E \sim 5 \cdot 10^3$ В/см) даже при усилении E в области поры на порядок, составляет ~ 0.05 эВ, что примерно на два порядка меньше энергии, необходимой для ионизации центра свечения.

3) Эмиттироваться в поры и приобретать энергию, достаточную для ионизации центров свечения (Ц).

Если длина свободного пробега электрона в поре $\sim 10^{-4}$ см, то, учитывая усиление электрического поля E в поре [9], энергия, приобретаемая электроном в поре $\sim 4 \div 100$ эВ. Даже полученная из оценки минимальная энергия, приобретаемая электроном при ускорении в поре, достаточна для ионизации центра свечения.

Процессы «1» и «3» схематически можно представить следующим образом:



Так как ЭЛ отсутствует в образцах ZnS, не содержащих поры [1], хотя колебание дислокаций под действием переменного электрического поля в этих образцах имеет место, скорее всего не стимулированная электрическим полем деформационная люминесценция определяет исследуемый в настоящей работе процесс ЭЛ.

Суммируя проведенный выше анализ механизмов ЭЛ, можно сделать вывод, что наиболее реалистичным является механизм «3». В пользу его реализации свидетельствует также наблюдавшаяся в [13] эмиссия электронов с поверхности кристаллов ZnS при движении дислокаций.

Наблюдаемое экспериментально поведение интенсивности ЭЛ при изменении температуры (рис. 2, а, б) можно качественно объяснить, если

электронами, принимающие участие в ЭЛ, рождаются движущимися дислокациями, т. е. в рамках предложенной модели ЭЛ.

Число фотонов, излучаемых в процессе ЭЛ в единицу времени (t_0) — It_0 , пропорционально числу электронов, освобожденных дислокациями n_e , квантовому выходу свечения η и концентрации центров свечения N

$$It_0 \sim n_e N \eta.$$

Число электронов $n_e = SrN$, где S — площадь, обметаемая дислокациями; r — эффективный радиус взаимодействия дислокаций с центрами свечения. Поэтому $It_0 \sim Sr\eta$. В свою очередь $S \sim \epsilon/b$; так как $\epsilon = \sigma/E_0$, то $S \sim \sigma$. При понижении температуры площадь, обметаемая дислокациями, при фиксированном внешнем электрическом поле E уменьшается из-за увеличения предела упругости. С другой стороны, квантовый выход повышается в десятки раз при понижении температуры. Изменение $\eta = \eta(T)$ отражает температурная зависимость ФЛ (рис. 2, а, б). Эффективный радиус взаимодействия дислокаций с центрами свечения, как показали численные расчеты [11], незначительно увеличивается при понижении T от 300 до 77 К. На рис. 2, а (кривая 3) представлено произведение $Sr = I/I_0$. Незначительное увеличение Sr при уменьшении T связано скорее всего с ростом r при понижении T .

Таким образом, произведение уменьшающейся $S = S(T)$, увеличивающейся $\eta = \eta(T)$ и слабо растущей с понижением T $r = r(T)$ и дает экспериментально наблюдаемую температурную зависимость интенсивности ЭЛ.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Я. Кравченко и М. И. Молоцкому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Клименко В. И., Омельченко С. А., Шмурак С. З. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1803—1808.
- [2] Ным У. Х. Природа люминесценции самоактивированных и активированных медью кристаллофосфоров типа сульфида цинка. Тарту, 1980. С. 127.
- [3] Кюри Д., Пренер Д. С. // Физика и химия соединений А^{IV}В^{VI}. М., 1970. С. 334—371, 465—498.
- [4] Туницкая В. Ф., Фокина Т. Ф., Панасюк Е. И., Илюхина З. П. // Изв. АН СССР. сер. физ. 1971. Т. 35. № 7. С. 1437—1440.
- [5] Kulakov M. P., Shmurak S. Z. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 59. N 1. P. 147—153.
- [6] Омельченко С. А., Бредихин С. И., Берков П. А., Буланый М. Ф., Шмурак С. З., Якунин А. Я. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2803—2808.
- [7] Кэди У. Пьезоэлектричество и его применение. М., 1949.
- [8] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 6. С. 342—345.
- [9] Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М., 1958. С. 907.
- [10] Гуров А. Ф., Кулаков М. П., Половов В. М., Шмурак С. З. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 12. С. 3706—3708.
- [11] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 3. С. 1028—1036.
- [12] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962.
- [13] Полетаев А. В., Шмурак С. З. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 7. № 22. С. 1352—1355.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московской области

Поступило в Редакцию
24 августа 1990 г.