

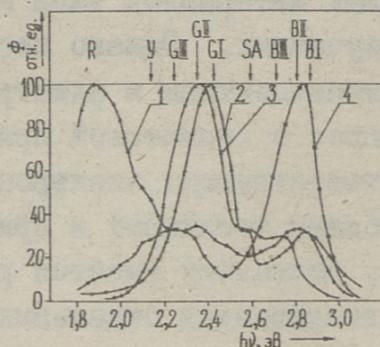
КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ПОДПОЛОС
СПЕКТРОВ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ $ZnS:Cu:Cl$

Из полупроводниковых материалов типа $A^{II}B^{VI}ZnS$ является одним из наиболее изученных. Однако несмотря на многочисленные работы по люминесцентным и электрическим свойствам этих материалов вопрос о химической природе центров свечения и природа соответствующих электронных переходов остается открытым. Проблемы возникают и при интерпретации спектров люминесценции, поскольку имеется расхождение в экспериментальных характеристиках отдельных полос свечения, полученных разными авторами.

В настоящее время многими работами показано, что широкие полосы люминесценции в ZnS не элементарны, а состоят из нескольких подполос, которые имеют разную чувствительность к экспериментальным условиям. Так, например, в [1] показано, что так называемое SA-свечение $ZnS:Cl$ состоит из 4 подполос. В работе [2] разложили таким же образом G-Cu- и B-Cu-свечение и в [3] R-Cu-свечение. При выделении отдельных подполос в этих работах был применен метод Алленцева-Фока [4], основанный на изменении физических условий эксперимента (интенсивность и длина волны возбуждающего света, действие инфракрасной подсветки). Но как показано в [5], большее влияние на отдельные подполосы имеют химические условия приготовления люминофоров - химическая предистория. Выявление закономерностей поведения отдельных подполос спектров люминесценции кристаллофосфоров типа $ZnS:Cu:Cl$ от химических условий приготовления имеет решающую роль при изучении химической природы центров свечения. В данной работе исследуется влияние концентрации легирующих примесей на отдельные подполосы спектров фотолюминесценции (ФЛ).

Экспериментальная часть

Исходный порошок ZnS предварительно очищали от примесей хлора в потоке H_2S при температуре 1220 K в течение 24 часов. Легирование медью проводили в тех же условиях из фазы $Cu(NO_3)_2$. Легирование хлором проводилось в закрытых кварцевых ампулах из фазы $ZnCl_2$ при 1270 K в течение 48 часов. После легирования объекты подвергались отжигу при 1170 K в течение 6 часов под собственным давлением паров компонентов, затем высокотемпературное равновесие дефектов "замораживалось". Концентрация легирующих примесей варьировалась от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} .



Фиг. 1. Нормированные спектры ФЛ $ZnS:Cu:Cl$ люминофоров при $4,2\text{ K}$
 1- $[Cu] = 10^{18}\text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 10^{16}\text{ см}^{-3}$
 2- $[Cu] = 10^{17}\text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 10^{17}\text{ см}^{-3}$
 3- $[Cu] = 10^{18}\text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 10^{19}\text{ см}^{-3}$
 4- $[Cu] = 10^{19}\text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 10^{17}\text{ см}^{-3}$

Для измерения ФЛ приготовленные порошки наклеивались на подложки с помощью силикатного клея и помещались в криостат. Спектры ФЛ были измерены при температуре $4,2\text{ K}$ на установке СДЛ-1. ФЛ возбуждалась линией излучения 365 мкм ртутной лампы ДРШ-250. Некоторые из измеренных спектров приведены на фиг. 1.

На основе этих спектров можно сделать вывод, что концентрация легирующих примесей сильно влияет на интенсивность отдельных подполос, в то время как положение их максимумов и полуширина меняются незначительно. Это делает возможным предварительное разложение всех измеренных спектров на от-

дельные подполосы, варьируя только их интенсивность, поскольку положение максимума и полуширину большинства подполос можно было определить по измеренным спектрам. Для окончательного разложения спектров был применен метод приращенных наименьших квадратов [6]. Полученные характеристики подполос сосредоточены в табл. I, где указаны также концентрации примесей, при которых наилучше выделяются соответствующие подполосы.

Т а б л и ц а I
Характеристики подполос

Полоса	Положение максимума, эВ	Полуширина, эВ	Концентрация примесей, см ⁻³	
VI	2,86	0,18	10 ¹⁷	10 ¹⁷
VI	2,80	0,23	10 ¹⁷	10 ¹⁸
VI	2,70	~ 0,25	10 ¹⁹	10 ¹⁸
SA	2,59	0,29	10 ¹⁹	10 ¹⁶
GI	2,42	0,26	10 ¹⁷	10 ¹⁷
GI	2,35	0,25	10 ¹⁹	10 ¹⁸
GI	2,24	~ 0,26	10 ¹⁷	10 ¹⁹
Y	2,14	~ 0,22	10 ¹⁶	10 ¹⁸
R	1,92	-	10 ¹⁷	10 ¹⁸

R полюсу разделить на элементарные составляющие не удалось, поскольку эта полоса проявляется только у нескольких объектов, но форма этой полосы меняется, что позволяет сделать вывод, что и R полюса не элементарна.

Обсуждение результатов

На основе измеренных спектров построили зависимости $\log \Phi_i \sim \log []$, где Φ_i - интегральная интенсивность i -полосы и $[]$ - концентрация примесей. Можно было выделить некоторые закономерности в поведении отдельных подполос:

VI Интенсивность данной подполосы мало зависит от концентрации меди, но с повышением концентрации хлора монотонно убывает по закону $\Phi_i \sim [Cl]^{-1/2}$.

- ВІ Имеет сложную зависимость от концентрации обеих примесей. С повышением концентрации меди интенсивность данной подполосы проходит через максимум.
- ВІІ Концентрация меди не влияет на интенсивность этой подполосы. Зависимость от концентрации хлора можно представить в виде $\Phi_i \sim [Cl]^{1/2}$.
- SA Эта полоса хорошо изучена во многих работах. Совместные измерения ЭПР и ФЛ позволили идентифицировать SA-центр с вакансией цинка в тесной ассоциации с хлором $V_{Zn}'' Cl_s'$.
- GI Чем меньше концентрация хлора, тем больше медь тушит эту подполосу. При малых концентрациях меди повышение концентрации хлора вызывает уменьшение интенсивности данной полосы, но при больших концентрациях меди - увеличение интенсивности.
- GII С повышением концентрации меди интенсивность подполосы проходит через максимум. Хлор вызывает увеличение интенсивности этой полосы.
- GIII Концентрация обеих примесей мало влияет на интенсивность этой подполосы.
- У Интенсивность этой подполосы увеличивается с повышением концентрации меди по закону $\Phi_i \sim [Cu]^{1/4}$ и уменьшается с повышением концентрации хлора по закону $\Phi_i \sim [Cl]^{-1/4}$.

В работе [7] нами были изучены полосы ВІ и СІ. Было показано, что при условии $[Cl] > [Cu]$ ВІ - полоса обусловлена двойным ассоциатом меди и GII - полоса связана с дефектом $Cu'_{Zn} Cl_s'$. Происхождение остальных подполос пока не ясно. Можно предположить, что наличие относительно большого количества подполос связано с дефектами упаковки основной кубической решетки или же разным окружением центров свечения. Как показано в [8] доля гексагональной фазы в кубических луминофорах может достигать до 40 % и зависит от химических условий приготовления луминофоров. Известно также, что примеси преимущественно сегрегируются в дефектных областях [9]. Тем самым усложняется физико-химическая картина происхождения отдельных подполос, поскольку химическая предыстория влияет как на концентрацию дефектов, так и на структуру луминофоров.

Аналогичные подполосы получил Леман [10] введением в $ZnS:Cu:Cl$ малой добавки $ZnSe$ (не более 5 %).

Из табл. I видно, что имеется корреляция между положениями максимумов отдельных подполос. Так расстояние между подполосами VI - VII и GI - GII примерно 0,07 эВ, что хорошо согласуется с данными работы [10], в которой измерено расстояние в положениях максимумов активаторных полос в кубических и в гексагональных кристаллах сульфида цинка. Расстояние между подполосами VII - VIII, GI - GIII, VIII - SA, GIII - 4 порядка 0,1 эВ. Эта закономерность может играть существенную роль при выяснении энергетической картины электронных переходов в ZnS люминофорах. Для подробного анализа отмеченных явлений потребуются более детальные исследования с использованием различных методов.

Л и т е р а т у р а

1. Илюхина З.П., Панасюк Е.И., Тунцкая В.Ф., Филина Т.Ф. Приготовление кристаллов сульфида цинка и природа центров голубого свечения самоактивированного ZnS . - Труды ФИАН, 1972, 59, с. 38-63.
2. Немченко А.М. О спектрах излучения монокристаллов $ZnS:Cu$. - ЖПС, 1973, 19, № 1, с. 134-139.
3. Немченко А.М. Люминесценция $ZnS:Cu$ в красной области. - ЖПС, 1975, 22, № 3, с. 535-538.
4. Фок М.В. О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие. - ЖПС, 1969, 11, № 5, с. 926-927.
5. Дворжак Л., Купка З. К изучению центров люминесценции сернистого цинка, активированного медью. -
6. P a r o u š e k D., P l i v a J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares. - Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, N 9, p. 3007-3015.
7. Кукк П.Л., Крусток Ю.И., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Моин М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка. - ЖНХ, 1984, 29, № 1, с. 46-50.

8. Г р о м о в Л.А., О с и п о в В.А. К вопросу о природе центров голубого свечения сульфида цинка. - ЖФХ, 1968, 42, № 7, с. 1779-1782.

9. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1982, с. 376.

10. L e h m a n n W. Emission spectra of impurity activated (Zn, Cd) (S, Se, Te) Phosphors. - J. Electrochem. Soc., 1966, 113, N 5, p. 449-455.

J. Krustok, J. Mädasson

The Concentration Dependence of Individual Subbands of Photoluminescence Spectrums in ZnS:Cu:Cl

Summary

The photoluminescence spectra of copper and chlorine doped ZnS have been measured at 4,2 °K. Using the method of damped least squares, eight overlapping subbands were found to be present in spectrums. The concentration dependence of each subband has been discussed separately.