

МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗЕЛЕННОЙ И ОРАНЖЕВОЙ ПОЛОС КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

© 2005 О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, М.С. Смирнов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 07.02.05

Представлены доказательства механизмов низкотемпературной фотолюминесценции зеленой и оранжевой полос кристаллов ZnS с максимумами при $\lambda_{\max}=520$ нм и $\lambda_{\max}=640$ нм. Необходимая для обоснования механизма свечения информация получена из анализа изменений интенсивности фотостимулированной вспышки люминесценции при наложении на кристалл в момент возбуждения стационарной люминесценции постоянного электрического поля. Показано, что низкотемпературная фотолюминесценция монокристалла ZnS в полосе при $\lambda_{\max}=520$ нм происходит по рекомбинационному механизму Шена-Класенса, вследствие рекомбинации свободного электрона с дыркой, локализованной на центре свечения. Люминесценция в полосе при $\lambda_{\max}=640$ нм возникает в результате рекомбинации локализованных на центре свечения электронов со свободными дырками.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что кристаллы сульфида цинка одними из наиболее изученных и широко применяемых кристаллофосфоров, механизмы люминесценции основных полос до сих пор остаются во многом предположительными. По мнению авторов работы [1] люминесценция кристаллов ZnS в полосах при $\lambda_{\max}=510-530$ нм и $\lambda_{\max}=620-680$ нм происходит соответственно по механизмам Шена-Класенса и Ламбе-Клика [2]. Основанием для этого явился детальный анализ кривых затухания люминесценции сразу в трех полосах видимой люминесценции, характерных для сульфида цинка (голубой, зеленой и красной). Полученные зависимости можно было объяснить лишь только, приняв для первых двух полос рекомбинацию свободного электрона с локализованной дыркой, а для третьей – рекомбинацию свободной дырки с локализованным электроном. Вместе с тем, в целом ряде работ предприняты попытки доказать донорно-акцепторный характер голубой полосы люминесценции (например, [3, 4]). В таком случае может возникнуть неоднозначность трактовки результатов работы [1]. Таким образом, данная

работа посвящена поиску путей доказательства механизмов свечения в зеленой и оранжевой полосах кристаллов сульфида цинка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе использован разработанный подробно на примере кристаллов галогенидов серебра метод определения механизма люминесценции [5], основанный на исследовании изменений интенсивности фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) кристалла после создания в нем фотоэлектрических состояний. Возбуждение кристалла, помещенного в электрическое поле между обкладками конденсатора, УФ-излучением приводит к образованию вблизи обкладок измерительного конденсатора объемных зарядов противоположного знака по отношению к их знаку, создающих обратное электрическое поле. После выключения возбуждения и поляризации через некоторое темновое время, воздействие длинноволнового излучения приводит, с одной стороны к фотодеполяризации образца [6], а с другой - возникает фотостимулированная вспышка люминесценции [7]. Полная светосумма вспышки люминесценции S про-

порциональна концентрации зарядов, ионизованных с глубоких центров локализации [7]. Поляризация в электрическом поле во время фотовозбуждения люминесценции будет приводить к неодинаковому заполнению центров люминесценции, вследствие смещения свободных носителей заряда за время их жизни. Поэтому должно меняться и распределение интенсивности ФСВЛ вдоль действия поля, в зависимости от его направления. Место наиболее интенсивной вспышки люминесценции, и знак преимущественно локализованных при фотополяризации носителей заряда позволит определить знак рекомбинации. Другими словами, будут разделены случаи, когда на центре свечения локализованы носители разного знака.

В работе использовались самоактивированные монокристаллы ZnS и активированные медью в концентрации 10^{-4} моль%. Тщательно отполированные пластинки кристаллов, толщиной 2.0 мм, плотно зажимались между обкладками конденсатора, через изолирующие тонкие слюдяные прокладки, препятствующие сквозному прохождению электрического тока. Измерительная ячейка (рис.1) располагалась в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-6} мм.рт.ст. и охлаждалась до температуры 77 К. Спектры стационарной фотолюминесценции и ФСВЛ регистрировались высокочувствительным фотометром на базе дифракционного монохроматора МДР-23, работающего в режиме счета фотонов. На-

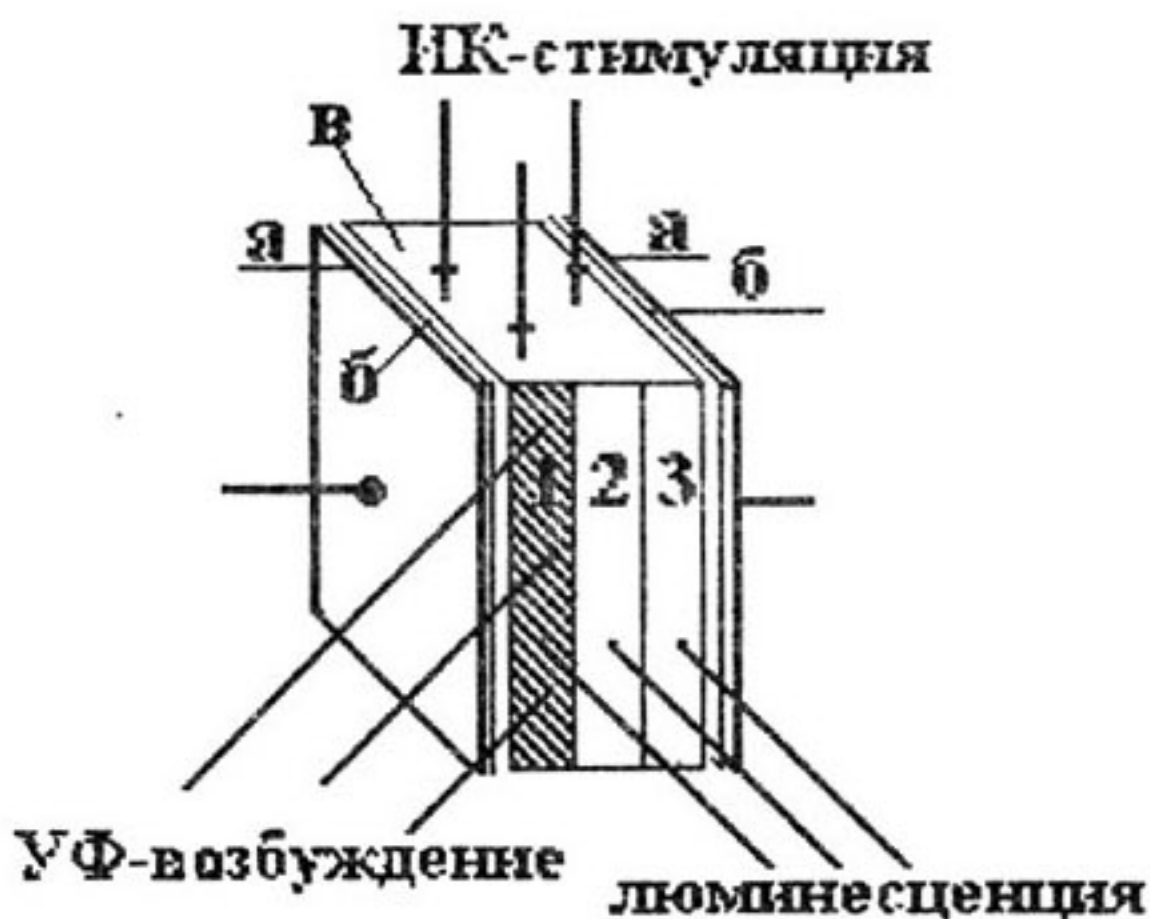


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной ячейки: а – высоковольтные электроды, б – слюдяные прокладки, в - исследуемый образец.

пряженность электрического поля, прикладываемого к кристаллу, составляла 20 кВ/см. Исходя из экспериментальных данных о подвижности носителей заряда и времени их жизни [8], можно считать, что при указанной напряженности электрического поля возможен сдвиг электронов на всю толщину кристалла, а дырок - на меньшие расстояния. На торце кристалла выделялись три области шириной 0.05 см (на рис.1 они пронумерованы, как 1, 2, 3) с помощью щелевой диафрагмы, управляемой системой электрических реле. Стационарная люминесценция, возбуждалась излучением ртутной лампы ДРШ-250 ($\lambda=313$ нм) всегда в одном и том же участке торца образца под номером 1. Стимуляция вспышки осуществлялась излучением от лампы накаливания СИ-400, прошедшим через монохроматор УМ-2 или систему соответствующих широкополосных светофильтров, в перпендикулярном к потоку УФ-излучения направлении, во всем объеме образца. Стационарная фотолюминесценция и светосумма ФСВЛ регистрировались на участках под номерами 1, 2, 3 в случаях отсутствия поля и его наличия в двух противоположных направлениях. Это позволяло учесть при относительных измерениях возможные искажения за счет рассеяния возбуждающего света и дрейфового смещения носителей заряда.

Для монокристаллов ZnS – самоактивированных и ZnS:Cu наблюдались наиболее интенсивно полосы люминесценции соответственно с $\lambda_{\max}=515$ нм и $\lambda_{\max}=640$ нм соответственно (рис. 2, кр.1, 2). В зеленой полосе люминесценции ZnS с $\lambda_{\max}=520$ нм наблюда-

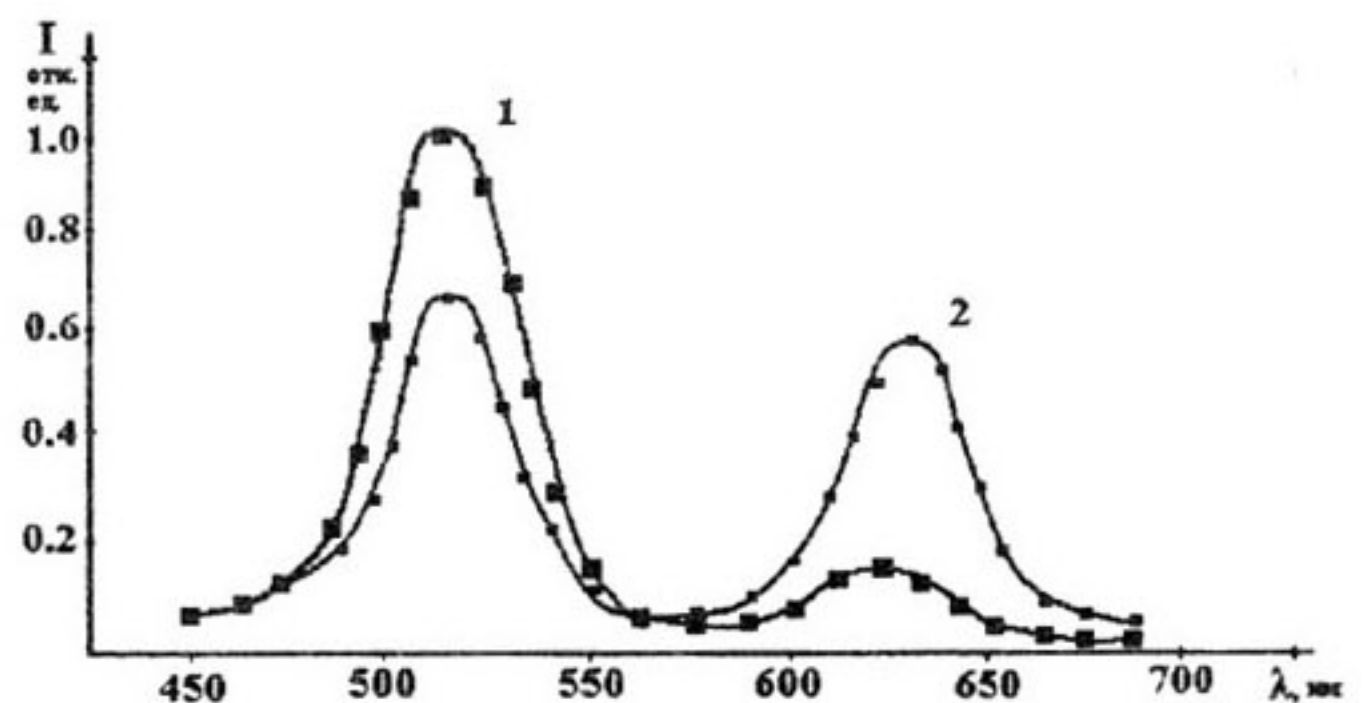


Рис. 2. Спектры стационарной фотолюминесценции монокристаллов ZnS –самоактивированных (кривая 1) и ZnS:Cu (кривая 2)

МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗЕЛЕННОЙ И ОРАНЖЕВОЙ ПОЛОС КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

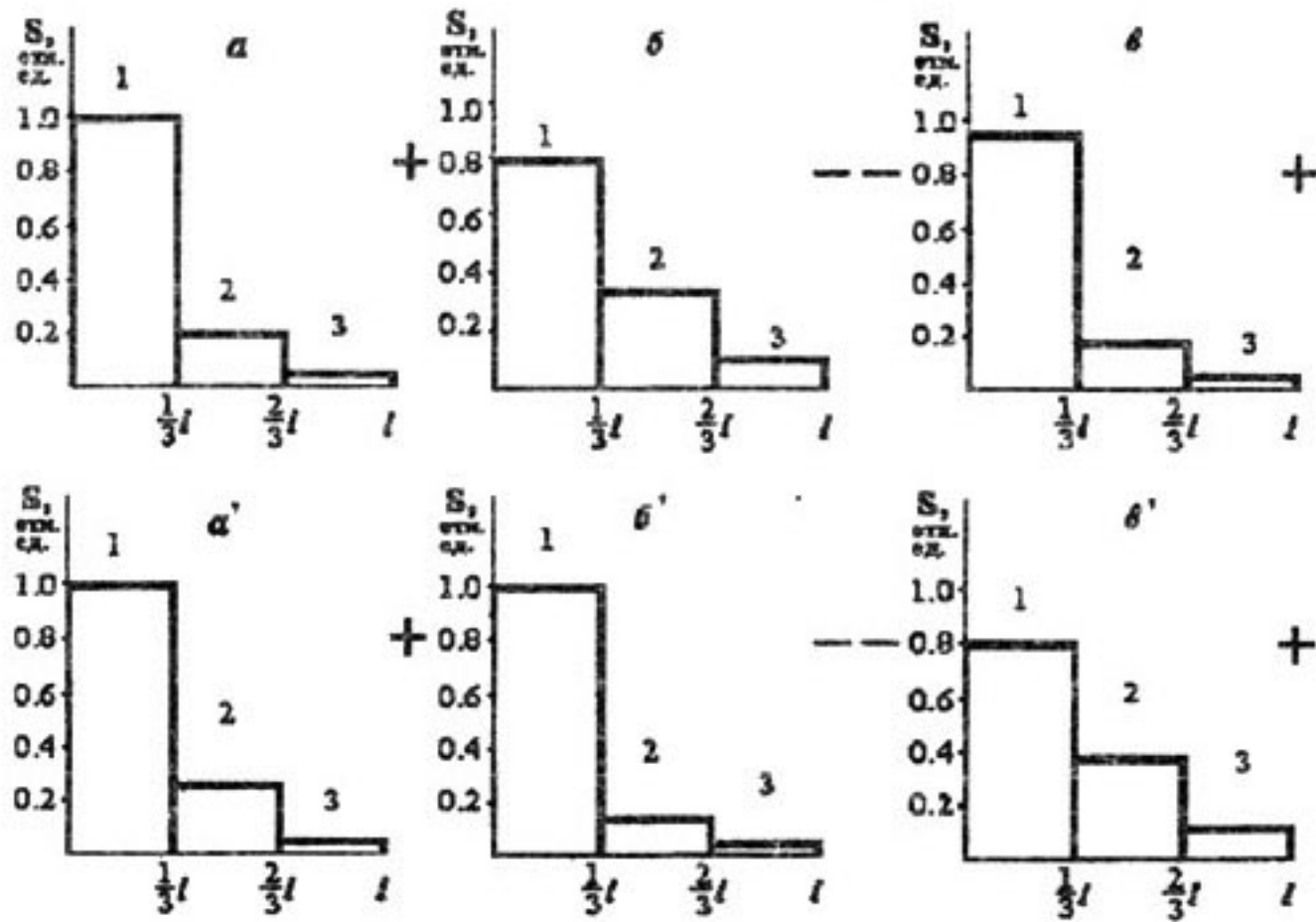


Рис. 3. Распределение полной высвеченной светосуммы ФСВЛ в полосе при $\lambda_{max} = 515$ нм для монокристалла ZnS в торце образца (а-в): а - без поля (заряды не смещаются); б - дырки смещают в направлении к области 3; в - дырки смещают к области 1; и в полосе при $\lambda_{max} = 640$ нм ZnS:Cu (а'-в'): а' - без поля (заряды не смещаются); б' - дырки смещают в направлении к области 3; в' - дырки смещают к области 1. Кристалл возбуждают в положении 1.

лась ФСВЛ при температуре 77 К. В спектре ее стимуляции наблюдались два ярко выраженных максимума в области энергий стимуляции 1.1-1.3 эВ и 1.7-1.9 эВ. На образцах ZnS:Cu регистрировалась фотостимулированная вспышка люминесценции в полосе с $\lambda_{max} = 640$ нм. Ее интенсивность была значительно ниже, и имелся один широкий максимум стимуляции в области 0.5 - 0.9 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 представлены диаграммы распределения интенсивности фотостимулированной вспышки люминесценции, наблюдаемой после затухания стационарного свечения в полосе с $\lambda_{max} = 520$ нм для самоактивированного монокристалла ZnS. Вспышка сканировалась вдоль торца образца для участков, выделяемых диафрагмой в положениях 1, 2, 3 (рис.1). Диаграмма а соответствует случаю отсутствия поля, а диаграммы б и в, - наличия электрического поля в двух противоположных направлениях. Сравнение этих трех диаграмм свидетельствует о том, что наложение электрического поля влияет на интенсивность вспышки люминесценции для обоих случаев поляризации. Наложение электрическо-

го поля приводило к уменьшению светосуммы ФСВЛ в области 1, и некоторому увеличению в области 2 и 3 (диагр. б). При изменении направления электрического поля на противоположное (см. диагр. в) наблюдались несущественные изменения яркости вспышки люминесценции в области 1, некоторое уменьшение в области 2 и отсутствие изменений в области 3. Поскольку, в случае б дырки оттягиваются в сторону области 3, а электроны остаются в области 1, при стимуляции вспышки люминесценции свободные электроны, имеющие большую подвижность, рекомбинируют в местах первоначального расположения дырок.

Полученные результаты указывает на то, что свечение происходит по механизму Шена-Класенса [2]. Это подтверждается и случаем в. Действительно, если дырки остаются в области 1, а электроны смещаются в область 3, то из-за большой подвижности последних они после стимуляции вспышки люминесценции успевают вернуться и рекомбинировать с дырками, локализованными на центрах свечения.

В случае исследования механизма люминесценции оранжевой полосы ZnS:Cu с $\lambda_{max} = 640$ нм наблюдались иные изменения. Интенсивность вспышки люминесценции для случаев поляризации в двух противоположных направлениях (диаграммы б и в) значительно отличаются друг от друга. Наложение электрического поля в случае б приводило к незначительному уменьшению светосуммы вспышки люминесценции в области 1 и 2, а в области 3 значение S практически не изменялось (диагр. б). При изменении направления электрического поля на противоположное (см. диагр. в) интенсивность вспышки люминесценции меняется значительно во всех трех участках кристалла. В области 1 она уменьшается и увеличивается в области 2 и 3. Поскольку в случае в электроны оттягиваются в сторону области 3, а дырки остаются в области 1, при стимуляции вспышки свободные дырки рекомбинируют в местах преимущественного расположения локализованных электронов. Уменьшение величины светосуммы ФСВЛ областях 2 и 3, (для случая б) вызвано уxo-

дом из них электронов. А незначительное уменьшение ФСВЛ на участке 1, по-видимому, обусловлено низкой подвижностью и временем жизни дырок, не успевающих при стимуляции вернуться к центрам люминесценции. Вместе с тем, некоторое количество дырок может смещаться после снятия поля.

Полученные результаты указывает на то, что свечение в полосе люминесценции $\lambda_{\max}=640$ нм для монокристалла ZnS:Cu происходит по механизму Ламбе-Клика [2], в результате рекомбинации свободных дырок с локализованными на центрах люминесценции дырками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, свечение зеленой полосы люминесценции кристаллов ZnS при $\lambda_{\max}=520$ нм при температуре 77 К происходит вследствие рекомбинации свободного электрона с локализованной на центре свечения дыркой (т.е. по механизму Шена-Класенса). В оранжевой полосе ZnS:Cu при $\lambda_{\max}=640$ нм люминесценция возникает при рекомбинации свободной дырки с локализованным электроном, т.е. по механизму Ламбе-Клика.

Работа поддержана грантом Минобразования РФ на проведение молодыми учеными научных исследований в ведущих научно-педагогических коллективах вузов и научных организаций (№ PD02-1.2-310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.И. Вознесенская М.В.Фок // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. № 4. С. 656-660.
2. Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М.: ИЛ. 1961. 161 с.
3. Физика и химия соединений группы A_2B_6 // Под ред. Медведева В.И. М.: Мир. 1970. 432 с.
4. А.Н. Георгобиани, А.И. Блажевич, Ю.В. Озеров и др. // Изв АН СССР сер. физ. 1973. Т. 37. № 2. С. 415-422.
5. А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // ЖПС. 2004. Т. 71. № 2. С. 223-226.
6. В.И. Бугриенко, В.М. Белоус. // ФТТ. 1962. Т. 6. С. 1427-1429.
7. A.N. Latyshev. J. Inf. Recording. 1996. М. 22. P. 339-345.
8. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ. 1962. 560 с.