

УДК 546.65, 535.376

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Tm^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS p-ТИПА

А. Н. Георгобиани, М. Б. Котляревский¹, В. В. Кидалов¹,
И. В. Рогозин¹, У. А. Аминов, В. И. Демин

В монокристаллических слоях ZnS p-типа проводимости, полученных методом радикало-лучевой гетеризирующей эпитаксии, обнаружена и изучена голубая люминесценция, спектр которой охватывает область от 460 до 500 нм и содержит пики, соответствующие электронным переходам ионов Tm^{3+} из возбужденного состояния 1G_4 в основное 3H_6 .

Электролюминесцентные структуры на основе ZnS , легированного редкоземельными элементами (РЗЭ) были получены для зеленой ($ZnS:Er$ [1 – 3], $ZnS:Tb$ [4 – 6]) и оранжевой ($ZnS:Nd$ [1]) областей спектра. В настоящее время требует разрешения проблема создания эффективных инжекционных светодиодов для голубой области спектра. Наиболее подходящим РЗЭ для этой цели является тулий Tm [1, 7 – 9].

Люминесцентные свойства ионов Tm^{3+} в кристаллах ZnS стехиометрического состава и n-типа были изучены в [1, 10, 11], где показано, что ионы тулия излучают в областях спектра около 480, 520, 700 и 800 нм. Вместе с изолированными дефектами типа Tm^{3+} на месте Zn образуются несколько его комплексов с собственными и примесными дефектами для поддержания зарядовой компенсации. Компенсирующие дефекты локализуются в ближайших к ионам тулия узлах (NN) или следующих за ближайшими узлах (NNN) кристаллической решетки. Обусловленные центрами такого типа так называемое гетерогенное расширение спектральных полос и появление новых полос наблюдаются в спектрах люминесценции этих материалов.

¹Бердянский государственный педагогический институт, Бердянск, Украина.

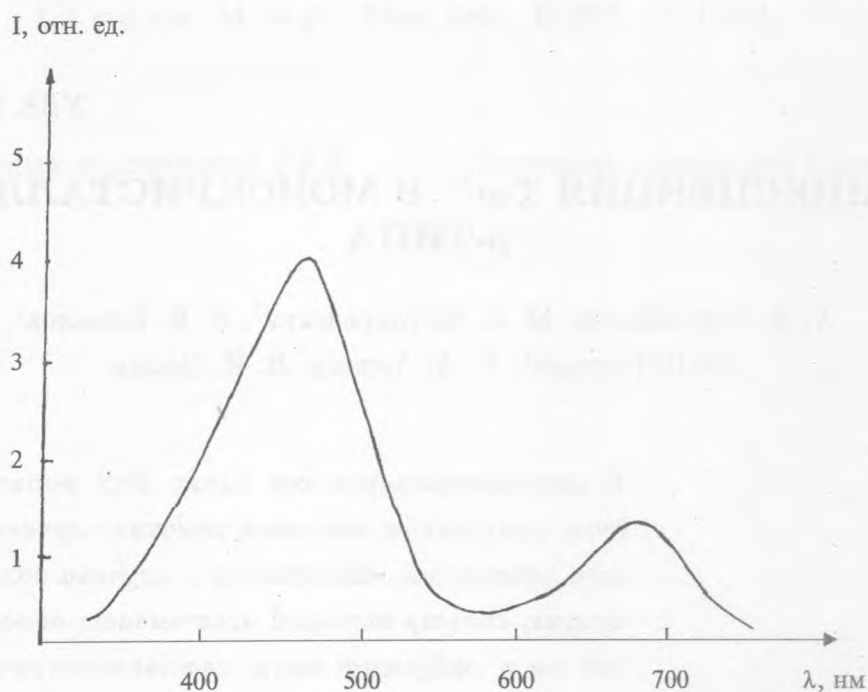


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции при температуре $T=80$ К монокристаллов ZnS до ионной имплантации.

В нашей работе проведено исследование люминесценции в монокристаллических слоях $ZnS:Тm$ p -типа. Слои были получены обработкой монокристаллов ZnS методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии (РЛГЭ) [12]. Этот метод позволяет регулировать в процессе роста состав слоя, инвертируя тип проводимости в результате отклонения от стехиометрии в сторону избытка металлоида, и получать слои с зеркальной поверхностью, не требующей дополнительной механической и химической обработки. Суть этого метода состоит в том, что термическая обработка исходных монокристаллов происходит в потоке диссоциированного на атомы (радикалы) металлоида этого соединения. Поток атомарного металлоида поступает из газовой фазы, а металлический компонент соединения – из объема кристалла. В случае избытка по металлу обрабатываемого кристалла, в первую очередь, из него выходят атомы металлического компонента, локализованные в междоузлиях. В случае кристаллов стехиометрического состава или кристаллов с избытком по металлоиду выходят атомы металла, занимающие собственные места в кристаллической решетке; при этом образуются вакансионные дефекты (V_{Zn}), обладающие акцепторными свойствами. Это обуславливает инверсию проводимости к p -типу.

Ионы тулия Tm^{3+} имплантировались с энергией $E = 90$ кэВ, плотностью тока $j = 0,2$ мкА \cdot см $^{-2}$ и дозой $D = 10^{15}$ см $^{-2}$ при комнатной температуре. После имплантации отжиг радиационных дефектов проводился в двухзонной печи в радикалах серы. Температура в зоне образца составляла 450 °С, а в источнике серы – 550 °С. Активация молекул серы производилась с помощью ксеноновой лампы мощностью $P = 3$ кВт. В результате этого отжига произошла инверсия проводимости $ZnSe$ к p -типу, что было определено по знаку термо-ЭДС.

I, отн. ед.

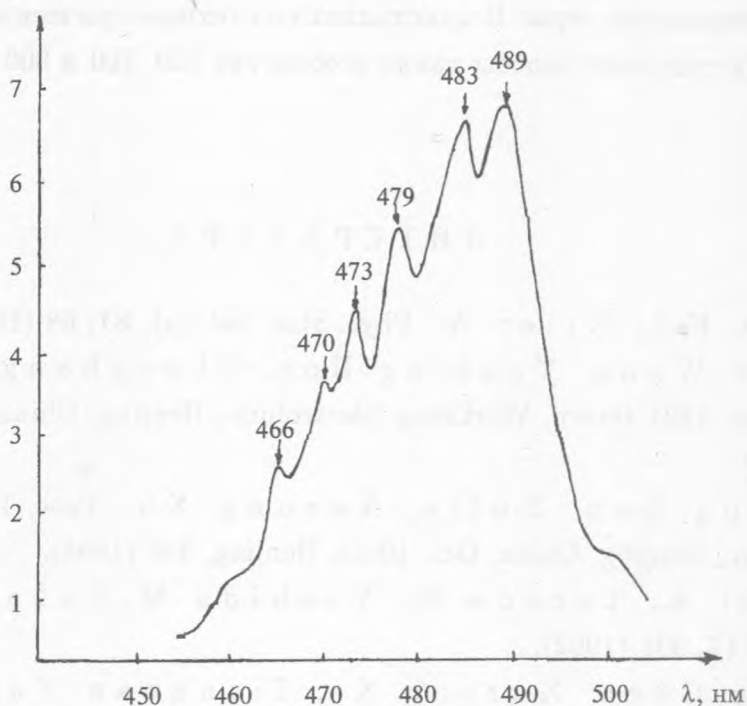


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции при температуре $T=80$ К образцов ZnS после ионной имплантации Tm^{3+} и отжига в радикалах серы.

В качестве источника для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовался свет азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda_b = 337,1$ нм). Спектр ФЛ монокристаллов ZnS при температуре $T = 80$ К до ионной имплантации представлен на рис. 1. Он содержит полосы, характерные для самоактивированного сульфида цинка [13]. Спектр ФЛ образцов $ZnS:Tm$ при температуре $T = 80$ К после указанного выше отжига содержит ряд узких линий с максимумами при 466, 470, 473, 479, 483 и 489 нм (рис. 2). Линия с $\lambda = 479$ нм, соответствует электронному переходу из возбужденного состояния 1G_4 на

основное состояние 3H_6 в тулии, замещающем цинк. При этом Tm^{3+} , замещая Zn^{2+} , образует с ближайшим окружением систему $Tm - S_4 - Zn_{12}$ [10]. Линия $\lambda = 483$ нм также наблюдалась в [10] и приписана таким же переходам в ионах тулия, ассоциированных с атомами остаточных примесей. Остальные линии, очевидно, связаны с ионами тулия, ассоциированными с собственными дефектами ZnS p -типа, возникшими в процессе ионной имплантации и термообработки в радикалах серы.

Таким образом, только голубая люминесценция, соответствующая электронным переходам ${}^1G_4 \rightarrow {}^4H_6$ ионов тулия, наблюдается в монокристаллах со сверхстехиометрическим содержанием серы. В кристаллах со стехиометрическим содержанием серы люминесценция содержит полосы также в областях 520, 700 и 800 нм [11].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bryant F. J., Krier A. Phys. Stat. Sol. (a), **81**, 68 (1984).
- [2] Wenjin Wang, Yanbing Hou, Changhong Wei, Xurong Xu. Proc. 1994 Intern. Workshop Electrolum., Benjing, China, Oct. 10-12, Benjing, 206 (1994).
- [3] Yanbing Hou, Yulin, Xurong Xu. Proc. 1994 Intern. Workshop Electrolum., Benjing, China, Oct. 10-12, Benjing, 348 (1994).
- [4] Mikami A., Terada K., Yoshida M., Nakajima S. J. Cryst. Growth, **117**, 991 (1992).
- [5] Lichun Chen, Xurong Xu, Jianquan Yao. Proc. 1994 Intern. Workshop Electrolum., Benjing, China, Oct. 10-12, Benjing, 336 (1994).
- [6] Neyts K., Corlatan D., Van den Bossche J., De Visschere P. Inorganic and Organic Electroluminescence (EL-96), Berlin, 43 (1996).
- [7] Tanaka S., Morimoto S., Yamada K. et al., J. Cryst. Growth, **117**, 997 (1992).
- [8] Changxin Guo, Hao Chen, Bilin Li, Jinxia Wang. Proc. 1994 Intern. Workshop Electrolum., Benjing, China, Oct. 10-12, Benjing, 225 (1994).
- [9] Qian Y., Hara K., Munekata H., Kukimoto H. Proc. 1994 Intern. Workshop Electrolum., Benjing, China, Oct. 10-12, Benjing, 431 (1994).
- [10] Zimmerman H., Boyn R. Phys. Stat. Sol. (b), **130**, 315 (1984).

- [11] Jastrabik L., Mares J., Pacsova S. et al., J. Luminesc., **24/25**, 293 (1981).
- [12] Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б., Михаленко В. Н. Труды ФИАН, **138**, 79 (1983).
- [13] Туницкая В. Ф., Филина Т. Ф., Панасюк Е. И., Илюхина З. П. ЖПС, **14**, 239 (1971).

Поступила в редакцию 7 апреля 1997 г.