

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Н. П. Голубева, М. В. Фок

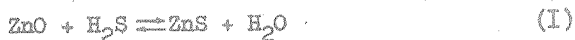
УДК 535.37:548.0

Измерены спектры катодолюминесценции $ZnS-O_2$, полученного прокалкой в сероводороде ZnO марки "осч I4-2". Оценен относительный выход катодолюминесценции полученных образцов. Составлены методом Аленцева спектры $ZnS:Cl$ и бесхлоридного образца и сделаны выводы о роли хлорида в люминофоре ZnS .

Учет термодинамики системы $ZnS-ZnO$ при изучении люминесценции "самоактивированного" ZnS привел к представлению, что его сине-голубая люминесценция является свечением твердого раствора $ZnS-Y\%ZnO$ ($Y \leq 1$). В спектре монокристалла ZnS , окисленного в процессе роста, была также обнаружена корреляция между сине-голубой люминесценцией и УФ люминесценцией твердого раствора $ZnS-Y\%ZnO$, $\lambda_{max} = 364$ нм [1]. Однако следовало окончательно установить, что эта сине-голубая люминесценция не вызвана случайными, неучтенными примесями и в первую очередь хлором, с которым многие исследователи ее связывают. Поэтому в данной работе требовалось получить образцы из материала более чистого, чем ZnS , "для люминофоров", на котором проводились предыдущие исследования. Следовало также определить относительный выход люминесценции, чтобы установить, не вызвана ли она неучтенными примесями. И наконец, сравнив методом Аленцева спектры люминофоров $ZnS:Cl$ и сульфида цинка, полученного без хлорида, можно установить через одинаковые ли центры идет у них излучательная рекомбинация.

В настоящей работе в качестве исходного материала использовалась ZnO марки "осч I4-2", содержание хлоридов в кото-

рой заведомо меньше 10^{-5} г/г, а содержание меди меньше $5 \cdot 10^{-8}$ г/г, как это следует из опытов по активации медью ZnS, полученного на основе этой ZnO. Сульфид цинка получали сульфированием ZnO в токе H_2S по реакции

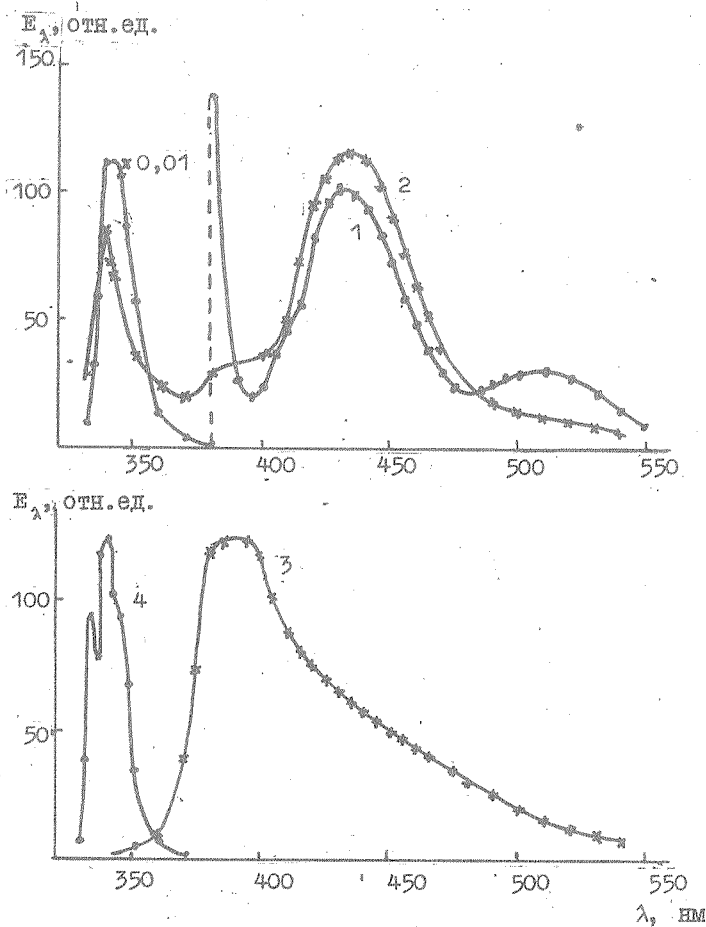


при температурах от 400 до 1100 °C с выдержкой от 15 минут до 6 часов. Образцы ZnS:Cl готовили сульфированием ZnO в сухом и в увлажненном H_2S , пропуская его над NH_4Cl , нагретым до заданной температуры. Спектры люминесценции, дающие информацию о центрах свечения, измеряли при 80 K, возбуждая образец неподвижным электронным пучком с ускоряющим напряжением $V = 21$ кВ и плотностью тока $J = 3 \cdot 10^{-6}$ А/см². Модулированный свет люминесценции после монохроматора поступал на ФЭУ-39, усиленный сигнал регистрировался синхронным детектором и записывался на ЭПН-09.

В спектре люминесценции сульфида цинка, полученного без хлорида, обнаруживаются четыре полосы, принадлежащие: 1 - краевой люминесценции ZnS ($\lambda_{max} = 340$ нм), 2 - твердому раствору ZnO-X%ZnS ($X \leq 0,3$) ($\lambda_{max} = 390-400$ и $505-510$ нм), 3 - твердому раствору ZnS-Y%ZnO ($Y \leq 1$) ($\lambda_{max} = 435-440$ нм) (рис. I) /1,2/. Последняя полоса и является предметом нашего исследования. Полоса $\lambda_{max} = 435-440$ нм наиболее выражена в спектрах образцов, полученных сульфированием при 700-800 °C. При повышении температуры сульфирования до 900 °C, хотя и возрастает интегральная яркость образца, но доля полосы $\lambda_{max} = 435-440$ нм в спектре уменьшается за счет сильно возросшей интенсивности краевой люминесценции ZnS ($\lambda_{max} = 340$ нм). При 900 °C близкие к оптимальным препаративные условия достигаются, если сульфирование проводить в увлажненном сероводороде ($P_{H_2O} = 200-300$ тор).

У образца, сульфированного при 900 °C в увлажненном H_2S ($P_{H_2O} = 200$ тор), был определен выход люминесценции по отношению к катодолминофору К-67, выход которого близок к теоретическому пределу (20%). Относительный выход определяли по отношению площадей под кривыми спектрального распределения сравнивае-

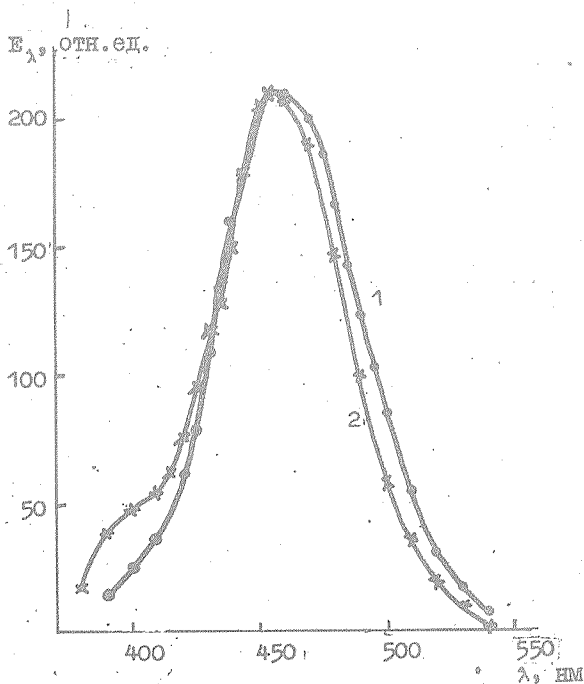
114
 мых люминофоров, исправленными на спектральную чувствительность
 установки. Спектры измеряли при 80 К, $v = 10$ кВ, $J = 3 \cdot 10^{-6}$
 A/cm^2 . Относительный выход люминесценции образца составил 0,1



Р и с. 1. Спектры люминесценции образцов ZnS-ZnO, сульфирован-
 ных в разных условиях: 1 - $T_{\text{сульф}} = 900^\circ\text{C}$, 30 мин, H_2S ; 2 -
 $T_{\text{сульф}} = 900^\circ\text{C}$, 30 мин, $H_2S + H_2O$ (200 тор); 3 - $T_{\text{сульф}} =$
 $= 600^\circ\text{C}$, 4 часа, H_2S ; 4 - $T_{\text{сульф}} = 1100^\circ\text{C}$, 30 мин, H_2S ;

от выхода катодолуминофора К-67. Величина выхода полностью подтверждает, что люминесценция в полосе $\lambda_{\text{max}} = 435-440$ нм не может быть вызвана неучтенными примесями.

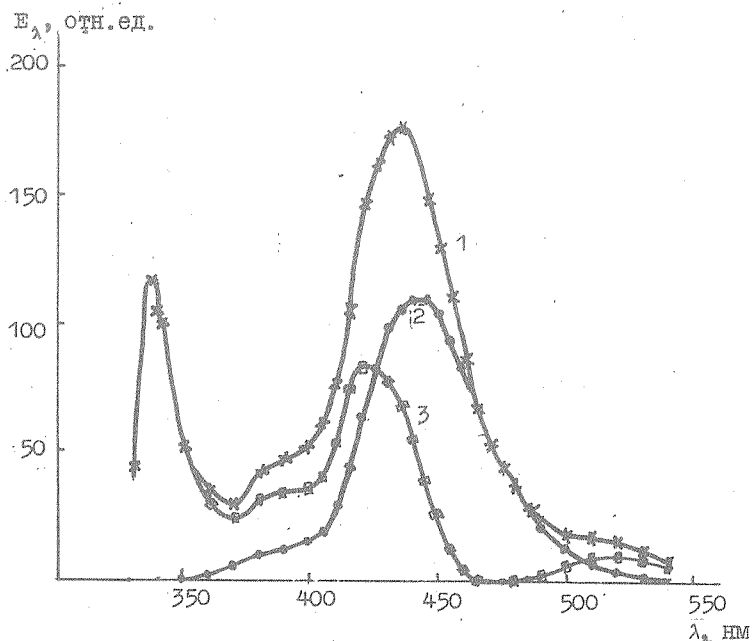
Максимум полосы $\lambda_{\text{max}} = 435-440$ нм смещен в более коротковолновую область спектра по сравнению с максимумами полос люминесценции монокристаллов $\text{ZnS}:\text{Cl}$, полученными в работах /1,2/. Однако, изменяя температуру сульфирования и влажность сероводорода, можно получить образцы $\text{ZnS}:\text{Cl}$ со спектрами люминесценции, близкими к спектрам как полосы $\lambda_{\text{max}} = 435-440$ нм, так и монокристаллов $\text{ZnS}:\text{Cl}$, исследованных в работе /1/. Спектры монокристаллов $\text{ZnS}:\text{Cl}$ лучше соответствуют спектрам порошков $\text{ZnS}:\text{Cl}$, сульфированных при $800-900$ °С в увлажненном H_2S , т.е.



Р и с. 2. Спектры люминесценции 1 - монокристалла $\text{ZnS}:\text{Cl}$ № 5 работы /1/, 2 - твердого раствора $\text{ZnS}-\text{O}:\text{Cl}$, $T_{\text{сульф}} = 900$ °С, 30 мин; $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (P = 50 тор) + H_2O (P=200 тор)

114

В условиях, когда можно ожидать большего содержания ZnO в твердом растворе $ZnS-Y\%ZnO$ (рис. 2). Спектр люминесценции образцов, полученного без хлорида, лучше согласуется со спектром $ZnS:Cl$, сульфированного при $1100^{\circ}C$ и $P_{NH_4Cl} = 100$ тор (рис. 3). Если сравнить их спектры методом Алленцева, нормируя по общей области 465–485 нм, то оказывается, что около 50% излучательных рекомбинаций образца, полученного без хлорида, идет через те же центры, что и у $ZnS:Cl$. В спектре $ZnS:Cl$ не содержится никакой длинноволновой области, которая отсутствовала бы в спектре бесхлоридного образца и которую, следуя работе /3/, можно было бы приписать вхождению хлора в ZnS . Разностная кривая отражает неравномерное распределение кислорода



Р и с. 3. Сравнение методом Алленцева спектров люминесценции твердых растворов $ZnS-ZnO$: 1 - $T_{\text{сульф}} = 900^{\circ}C$, 30 мин, $H_2S + H_2O$ ($P=200$ тор), 2 - $T_{\text{сульф}} = 1100^{\circ}C$, 30 мин, $H_2S + NH_4Cl$ ($P=100$ тор)

В образце бесхлоридного $ZnS-O$, что обнаруживается по одновременному присутствию в спектре полос краевой люминесценции ZnS ($\lambda_{max} = 340$ нм) и твердого раствора $ZnO-x\%ZnS$ ($\lambda_{max} = 390-400$ и $\lambda_{max} = 505-510$ нм). Отсутствие этих полос в спектре люминофора $ZnS:Cl$ объясняется тем, что летучесть хлоридов и оксихлоридов цинка препятствует разрастанию флуктуационно возникающих областей ZnO , способствуя равномерному распределению кислорода в люминофоре. Тот факт, что излучательная рекомбинация в $ZnS:Cl$ идет через те же центры, что и в случае твердого раствора $ZnS-y\%ZnO$, не дает оснований для утверждения, что хлор входит в центр люминесценции и принимает участие в самом акте люминесценции. Однако хлорид играет чрезвычайно важную роль в кинетике образования люминофора ZnS : ускоряя достижение состояния равновесия и помогая формированию более совершенных кристаллов, он способствует уменьшению доли безизлучательных переходов.

Поступила в редакцию
21 октября 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. Н. П. Голубева, М. В. Фок, ЖПС, 23, 658-642 (1975).
2. Т. А. Kröger, J. A. M. Dikhoff, J. of Electrochem. Soc. 99, 144 (1952).
3. В. Ф. Туницкая, ЖПС, 16, 1033 (1972).