

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ГОЛУБОЙ ПОЛОСЫ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnS-I

В. Б. Гутан, А. В. Лавров

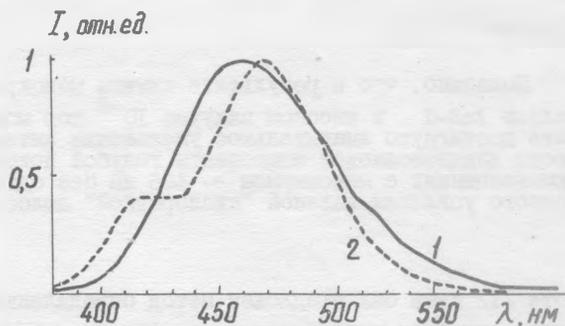
УДК 535.37:548.0

Показано, что в результате отжига монокристаллов ZnS-I в высоком вакууме 10^{-8} тор может быть достигнуто значительное уменьшение интенсивности длинноволновой компоненты голубой полосы люминесценции с максимумом ~ 466 нм без одновременного усиления зеленой "кислородной" полосы.

В работе /I/ нами был предложен метод определения дефектности кристаллов сульфида цинка путем сопоставления химического состава газов, выделяющихся при их нагревании в высоком вакууме, с изменениями в их спектрах люминесценции. При этом химический состав газов определялся с помощью масс-спектрометрической методики, которая показала, что при нагревании монокристаллов ZnS-I до 650°C в составе газовой фазы над ними наблюдались только изотопы цинка. Такое преимущественное испарение цинка из кристаллов сульфида цинка объясняется удалением из них слабосвязанного (вероятно, межузельного) цинка. При нагревании тех же кристаллов до более высоких температур наблюдалось испарение как цинка, так и серы из регулярных узлов кристаллической решетки. В работе /I/ была отмечена корреляция между удалением из кристаллов ZnS-I слабосвязанного цинка и исчезновением полосы люминесценции с максимумом ~ 466 нм. Однако, при этом наблюдалось увеличение интенсивности зеленой полосы люминесценции с максимумом ~ 520 нм. Это могло исказить положение максимумов компонент голубой полосы и истинный характер их температурного смещения. Увеличение интенсивности зеленой полосы могло иметь место в результате либо изменения рекомбинационного взаимодействия между центрами зеленого свечения и центрами тушения, удаляемыми при нагре-

вании в вакууме, либо за счет активации ZnS кислородом. Последнее было возможно в результате диффузии следов кислорода в кристаллы при их нагревании в камере масс-спектрометра при вакууме 10^{-6} тор. Для проверки высказанных предположений был проведен отжиг кристаллов ZnS-I при 620°C в безмасляном вакууме

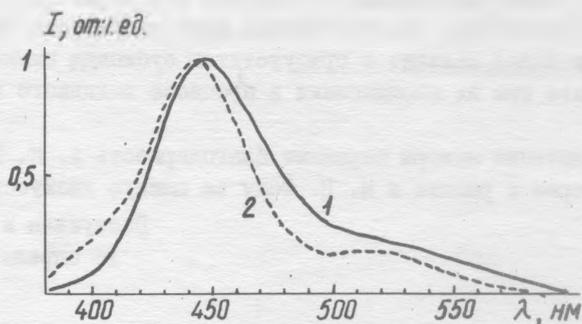
10^{-8} тор, т.е. в режиме, когда из кристаллов сульфида цинка удаляется только слабосвязанный цинк /1/. Для получения вакуума была использована установка ЭРА-100.



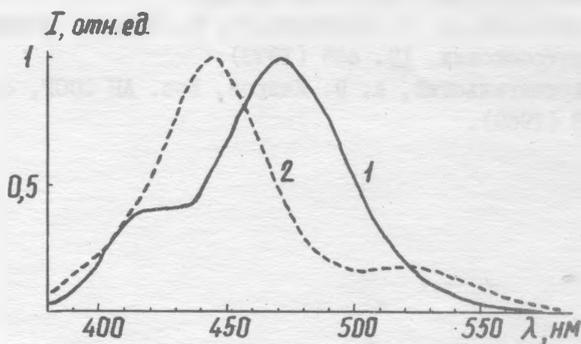
Р и с. 1. Спектры фотолуминесценции исходного монокристалла ZnS-I при $T = 293\text{ K}$ (кривая 1) и $T = 77\text{ K}$ (кривая 2)

Спектры люминесценции исходного и обработанного монокристаллов ZnS-I снимались с помощью монохроматора МДР-3 и ФЭУ-38 при возбуждении излучением ртути с $\lambda = 313\text{ нм}$ (см. рис. 1-3). Из рис. 1 видно аномальное длинноволновое смещение максимума голубой полосы люминесценции исходного монокристалла ZnS-I при его охлаждении от комнатной до температуры жидкого азота. Полоса люминесценции монокристалла ZnS-I, отожженного в высоком вакууме, испытывает нормальное коротковолновое смещение максимума при таком же охлаждении, соответствующее температурному изменению ширины запрещенной зоны кристалла (см. рис. 2). Подобное изменение характера температурного смещения голубой полосы люминесценции обусловлено значительным уменьшением интенсивности компоненты с максимумом $\sim 466\text{ нм}$, которая связана с присутствием межузельного цинка в кристаллах ZnS, удаляемого из них в процессе вакуумного отжига. На рис. 3 сопоставлены спектры исходного и отожженного кристаллов. Как видно, в результате отжига

в вакууме $\sim 10^{-8}$ тор интенсивность зеленой полосы сильно уменьшилась по сравнению со случаем /I/, когда нагрев кристаллов проводился в вакууме 10^{-6} тор. Поэтому ее возрастание в /I/ связа-



Р и с. 2. Спектры фотолуминесценции монокристалла ZnS-I, прогретого в вакууме $\sim 10^{-8}$ тор при $T = 293$ К (кривая 1) и $T = 77$ К (кривая 2)



Р и с. 3. Спектры фотолуминесценции ZnS-I при 77 К: 1 - исходный кристалл; 2 - прогретый в вакууме 10^{-8} тор

но не с удалением тушащих центров из кристаллов при их нагревании, которое было бы еще более эффективным при переходе к вакууму 10^{-8} тор, а с активацией сульфида цинка в условиях работы /I/ кислородом. По-видимому, для бескислородного отжига кристаллов сульфида цинка требуется вакуум лучше 10^{-8} тор, так как после нагревания в последнем еще заметна слабая зеленая полоса люминесценции (см. рис. 3, кривая 2).

Полоса с максимумом ~ 440 нм, оставшаяся после отжига монокристаллов ZnS-I в высоком вакууме, близка к элементарной, так как обнаруживает нормальный коротковолновый сдвиг при охлаждении и имеет полуширину $\sim 0,25$ эВ при 77 К.

Мы предполагаем, что накопление слабосвязанного цинка в кристаллах ZnS-I связано с присутствием субмолекул цинка ZnI в газовой фазе при их выращивании в процессе молекулярного транспорта /3/.

В заключение авторы выражают благодарность А. Н. Георгобла-ни за интерес к работе и М. В. Фоку за ценную дискуссию.

Поступила в редакцию
16 апреля 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. В. Б. Гутай, В. С. Куцев, А. В. Лавров, Е. И. Смагина, Оптика и спектроскопия, **33**, III6 (1972).
2. Д. П. Тимофеев, В. Ф. Туницкая, Т. Ф. Филиппа, Журнал прикладной спектроскопии, **19**, 469 (1973).
3. Г. Е. Архангельский, А. В. Лавров, Изв. АН СССР, сер. физ., **33**, 938 (1969).