

УФ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS:O

А.М. Ахекян, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, Я.К. Скасырский, П.В. Шапкин

В УФ-области спектра низкотемпературной катодолюминесценции монокристаллов ZnS, выращенных из газовой фазы, с различной концентрацией кислорода (до 10^{20} см⁻³) обнаружена новая полоса излучения с максимумом коротковолновой компоненты 330 нм, связанная с аннигиляцией экситонов, локализованных на изоэлектронных центрах O_S.

На основании обобщения экспериментальных данных и проводя аналогию с GaP:N, авторы монографии /1/ приходят к выводу, что изолированный атом кислорода на месте серы (O_S), а также центры, состоящие из двух таких атомов, образуют совокупность дискретных уровней в запрещенной зоне ZnS и являются эффективными центрами излучательной рекомбинации. Приводимые далее результаты исследования катодолюминесценции монокристаллов ZnS:O, хотя и объясняются здесь на основе модели излучательной аннигиляции экситонов на изоэлектронных центрах, тем не менее не соответствуют данным, представленным в /1/.

Исследовались монокристаллы ZnS кубической модификации с дефектами упаковки, выращенные из газовой фазы в кварцевых ампулах при $T \approx 1200$ °C по методу, близкому к описанному в /2/. Кислород поступал в газовую среду из загрузки, стенок ампулы, а также присутствовал в виде примеси газа-наполнителя. Концентрация O_S в кристалле регулировалась путем изменения парциального давления серы с помощью введения дополнительного источника S или добавлением в нейтральный газ-наполнитель водорода, эффективно связывающего кислород.

Относительное содержание кислорода в образцах контролировалось с помощью лазерного масс-спектрометра LAMMA-1000. На рис. 1 представлены масс-спектрограммы двух образцов, выращенных в инертном газе без подпитки серой и с подпиткой серой при температуре источника подпитки $T_S = 342$ °C. Видно, что концентрация кислорода в ZnS существенно уменьшается (на рис. 1 не менее, чем на два порядка) при выращивании в инертном газе с подпиткой S. Путем сравнения линии O с линией изотопа S³⁴, природное содержание которого составляет 4% от всей серы, и предполагая, что эффективность образования ионов S⁺ и O⁺ примерно одинакова, можно оценить полную концентрацию кислорода в образце, выращенном без подпитки S, значением порядка 10^{20} см⁻³.

Катодолюминесценция ZnS исследовалась на установке, подробно описанной в /3/, а методика подготовки образцов была как в /4/. На рис. 2 представлены спектры катодолюминесценции при $T = 35$ K, энергии электронов $E = 10$ кэВ и плотности тока $j = 10^{-5}$ А·см⁻² четырех образцов ZnS, выращенных в различных условиях, и спектры отражения двух из этих образцов. Спектр кристалла, выращенного в смеси водорода с инертным газом (кривая 1), представляет собой типичный спектр относительно чистого кристалла соединений A^{II}B^{VI}, содержащий линии излучения свободного экситона A, и экситонно-примесных комплексов I₁ и I₂. В спектре излучения кристалла, выращенного в инертном газе без подпитки S (кривая 4), вместо линий A, I₁, I₂ и LO-фононных повторений наблюдается новая (в литературе не описанная) асимметричная полоса излучения, имеющая структуру и максимум коротковолновой компоненты вблизи 330 нм. Экситонная линия в спектре отражения (кривая 4') сильно уширена и сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с экситонной линией в спектре отражения чистого кристалла (кривая 1').

По мере увеличения подпитки S сначала структура новой полосы становится более отчетливой из-за уменьшения вклада длинноволновых компонент и появляется излучение вблизи экситонной линии в спектре отражения (кривая 3), а затем интенсивность новой полосы становится малой по сравнению с интенсивностью излучения свободного экситона и интенсивностью излучения с явно выраженной LO-фононной структурой и максимумом бесфононной линии $\lambda_m = 336$ нм (кривая 2). Согласно /4/, это излучение имеет

донорно-акцепторную природу, наблюдается в образцах, отожженных в парах серы, и связано с собственными точечными дефектами. Однако в экспериментах по исследованию влияния степени отклонения от стехиометрического состава на излучательные свойства ZnS [4] линия излучения с $\lambda_m \approx 330$ нм, обсуждаемая здесь, обнаружена не была. Учитывая это и сопоставляя кривые 2 и 4 на рис. 2 с соответствующими масс-спектроскопическими данными, представленными на рис. 1, приходим к выводу, что новая полоса излучения с $\lambda_m \approx 330$ нм связана с кислородом.

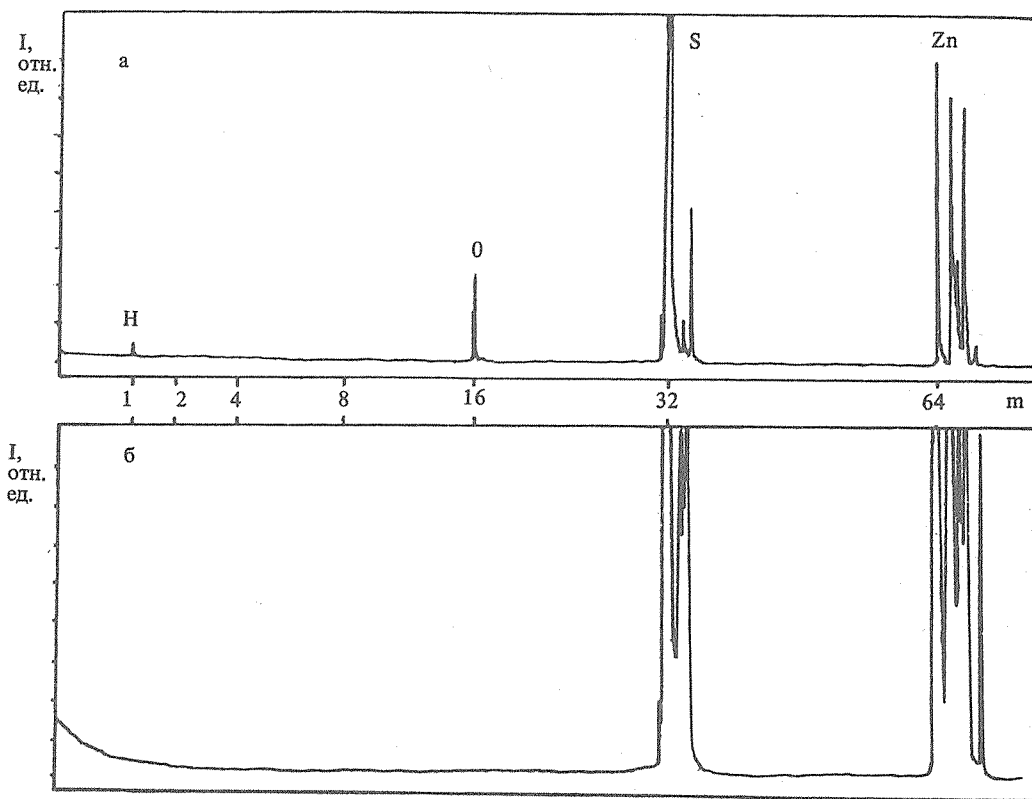


Рис. 1. Масс-спектрограммы двух образцов ZnS, выращенных в инертном газе без подпитки серой (а), с $T_S = 342$ °С (б).

Анализ структуры полосы, связанной с кислородом, проводится на рис. 3, где представлены спектры катодоллюминесценции образца, полученного в инертном газе с умеренной подпиткой серой ($T_S = 312$ °С), при $E = 30$ кэВ, $j = 10^{-5}$ А·см² и двух температурах 33 и 47 К. Видно, что коротковолновая линия представляет собой дублет I_0^A и I_0^B с энергетическим расстоянием между линиями 5 мэВ. С увеличением температуры I_0^B уменьшается значительно быстрее I_0^A , исчезая из спектров при $T > 50$ К. Аналогичные расщепления и температурная зависимость обнаружены для бесфононной линии излучения экситона, локализованного на изоэлектронном центре в ZnTe:O и GaP:N [5], что связывается с электрон-дырочным $j-j$ расщеплением. Причем низкоэнергетическая компонента отвечает запрещенному переходу с изменением полного момента $\Delta J = 2$. Исходя из этой аналогии, приходим к выводу, что коротковолновая линия излучения обусловлена излучательной аннигиляцией экситона, связанного с изолированным атомом O_S с энергией связи $\epsilon_{св} \approx 40$ мэВ.

Коротковолновое плечо компоненты I_0^A обусловлено эффектом перепоглощения. Другие детали спектра, кроме линии с $\lambda_m = 334,3$ нм, хорошо сопоставляются с возможными фононными сателлитами бесфононной линии излучения экситона, указанными на рис. 3 стрелками. Линия с $\lambda_m = 334,3$ нм, по-видимому, обусловлена новым центром, поскольку при $T \approx 100$ К максимум полосы излучения, связанного с кислородом, приходится на $\lambda \approx 334$ нм. Мы связываем этот центр с двумя атомами кислорода, находящимися в ближайших узлах серной подрешетки. Тогда замазывание структуры в области $330 \div 334$ нм

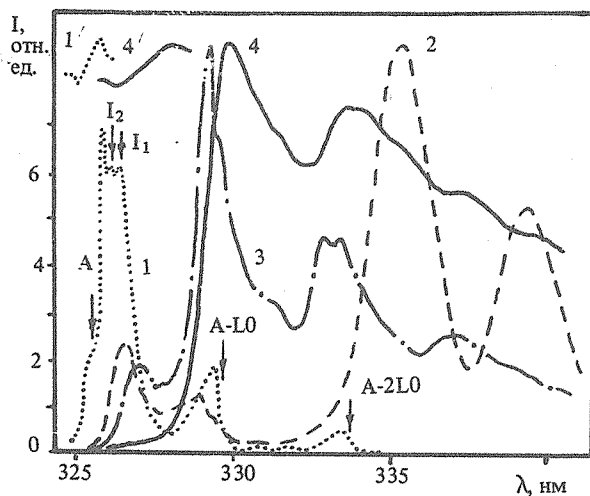


Рис. 2. Спектры оптического отражения (кривые 1' и 4') и спектры УФ катодолуминесценции (кривые 1 ÷ 4) образцов ZnS, выращенных в газовой смеси с водородом (1 и 1') и в инертном газе с $T_S = 342^\circ\text{C}$ (2), 301°C (3) и без подпитки серой (4 и 4'), $T = 35\text{ K}$, $E = 10\text{ кэВ}$, $j = 10^{-5}\text{ А/см}^2$.

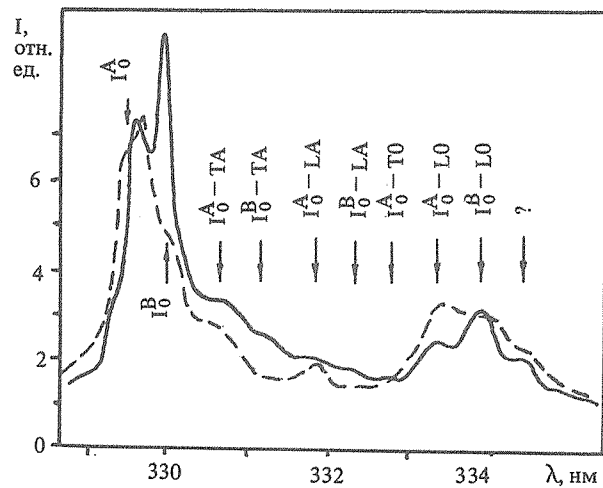


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции образца ZnS, выращенного в инертном газе с $T_S = 312^\circ\text{C}$, при температурах 33 и 47 K (соответственно сплошная линия и пунктир), $E = 30\text{ кэВ}$, $j = 10^{-5}\text{ А/см}^2$.

с увеличением концентрации кислорода (ср. кривые 3 и 4 на рис. 2), можно связать с увеличением числа центров, образованных дальними парами кислорода. Наблюдаемый с увеличением $[\text{O}_S]$ длинноволновый сдвиг и уширение экситонной линии в спектре отражения (кривые 1' и 4' на рис. 2), по-видимому, связаны с сужением запрещенной зоны и образованием хвостов состояний вблизи потолка валентной зоны.

С увеличением уровня возбуждения вплоть до $j = 300\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при $E = 75\text{ кэВ}$ в кристаллах ZnS с $[\text{O}_S] \sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$ излучение, связанное с кислородом, остается доминирующим при $T < 80\text{ K}$, хотя его эффективность значительно уменьшается (более чем в 10 раз) по сравнению с уровнем возбуждения при $j < 1\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Оптическое усиление на этих кристаллах получить не удалось. Аналогичная зависимость катодолуминесценции от уровня возбуждения наблюдалась в кристаллах CdS:Te и ZnS:Te /6/.

Авторы благодарны Кузакову А.К. за проведение анализа образцов на масс-спектрометре ЛАММА-1000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. М., Наука, 1987.
2. Марков Е.В., Давыдов А.А. Изв. АН СССР. Неор. материалы, 11, 1755 (1975).
3. Динюв Ю.С. и др. Письма в ЖТФ, 10, 1373 (1984).
4. Акимова И.В. и др. Труды ФИАН, 177, 142 (1987).
5. Cuthbert J.D., Thomas D.G. Phys. Rev., 154, 763 (1967).
6. Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин Ю.В. ФТТ, 28, 11 (1986).

Поступила в редакцию 25 ноября 1987 г.
После переработки 20 января 1988 г.