

## ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ТИОИНДАТЕ ЦИНКА

А.Н. Георгобиани, В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну

УДК 621.315.592

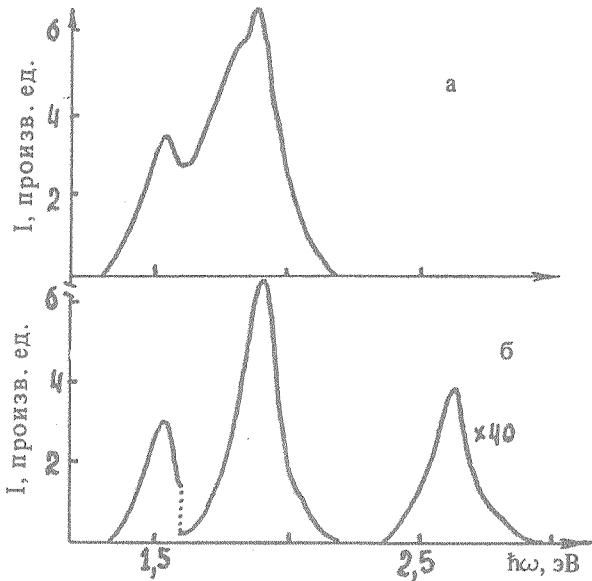
Исследованы спектры люминесценции монокристаллов тиоиндата цинка при электронном и оптическом возбуждении. Спектры состоят из четырех элементарных полос. Указано на возможную связь голубой полосы (2,6 эВ) с рекомбинацией носителей через "хвосты" плотности состояний разрешенных зон.

Соединение  $ZnIn_2S_4$  (пространственная группа  $C_{3v}^5$ ) является широкозонным ( $E_g \approx 3,0$  эВ), фоточувствительным, с яркой люминесценцией. В работах /1,2/ было установлено, что спектр излучения  $ZnIn_2S_4$  состоит из одной широкой полосы с максимумом при 1,74 эВ (80 К), которая была связана с внутрицентровым переходом /2/. Между тем, в недавно вышедшей работе /3/ получены данные о наличии в спектре фотoluminesценции (ФЛ)  $ZnIn_2S_4$  по крайней мере двух отдельных полос с максимумами при 1,74 и 1,55 эВ (80 К). Указывается на возможную обусловленность второй полосы ФЛ вакансиями цинка.

С целью получения новых сведений об особенностях кривых спектрального распределения излучения тиоиндата цинка в данной работе проведено исследование спектров катодолюминесценции (КЛ) и ФЛ монокристаллов  $ZnIn_2S_4$  при температурах 10, 80 и 300 К.

КЛ возбуждалась импульсами высокозэнергетических (40 кэВ) электронов. При оптимальных условиях опыта (ток пучка  $I = 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, длительность импульса  $\tau = 0,3$  мкс) достигалась высокая плотность возбуждения ( $R = 10^{24}$  см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>) и одновременно удавалось исключать нагрев образца. ФЛ возбуждалась линией  $\lambda = 365$  нм, выделенной из свечения ртутной лампы высокого давления HBO-500. Регистрация люминесценции осуществлялась ФЭУ-79 и фотоприемником на основе PbS. Спектральное разрешение было не хуже 0,05 эВ.

На рис. 1 а показан спектр КЛ образцов  $ZnIn_2S_4$  при температуре жидкого азота. Наблюдаются две полосы с максимумами при 1,84 и 1,54 эВ и плечо при 1,75 эВ. С понижением температуры до 10 К спектр КЛ становится

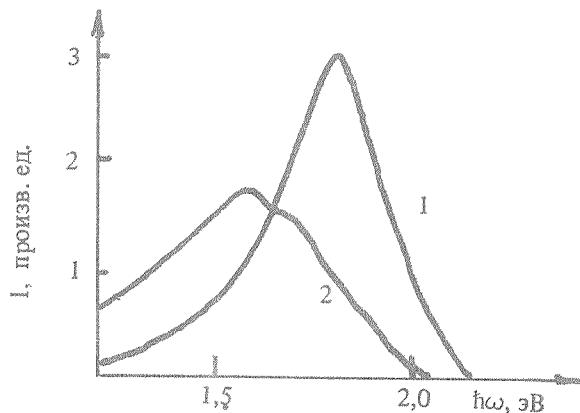


Р и с. 1. Спектры КЛ  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  при 80 К (а) и 10 К (б)

ся более сложным (рис. 1 б). Он содержит кроме полос при 1,84 и 1,54 эВ голубую полосу с максимумом при 2,6 эВ. О наличии в кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  такой коротковолновой полосы излучения ранее в литературе не упоминалось.

Следует отметить, что спектр ФЛ монокристаллов тиоинданта цинка имеет более простой вид. Он состоит при 10 К из одной полосы с максимумом при 1,8 эВ (рис. 2, кривая 1). С повышением температуры, данная полоса усиливается и смещается в длинноволновую сторону. При 300 К максимум полосы ФЛ находится при энергии 1,55 эВ (рис 2, кривая 2).

Совместный анализ спектров КЛ и ФЛ указывает на наличие в кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  по крайней мере четырех отдельных полос излучения с максимумами при 1,54; 1,74; 1,84 и 2,6 эВ. Широкая полоса ФЛ с максимумом при 1,8 эВ (10 К) образовалась, по нашему мнению, в результате наложения близкорасположенных отдельных полос при 1,74 и 1,84 эВ. Полоса при 1,54 эВ не проявляется в спектре ФЛ при низких температурах (в работе [3] она была обнаружена только после облучения образцов ионами неона). Данная полоса наблюдается однако при комнатной температуре, когда



Р и с. 2. Спектры ФЛ  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  при 10 К (кривая 1) и 300 К (кривая 2)

имеет место сильное термическое тушение полосы при 1,8 эВ. Полоса при энергии 2,6 эВ в спектрах ФЛ вообще не проявляется.

Более сложную структуру спектров КЛ, чем ФЛ, можно объяснить, на наш взгляд, тем, что при использовании пучка электронов получается существенно более мощная накачка образца, чем при оптическом возбуждении. Другими словами, при электронном возбуждении центры с наибольшим сечением захвата носителей (по-видимому, центры, дающие полосы при 1,74 и 1,84 эВ) насыщаются, что позволяет "лишним" носителям рекомбинировать через другие каналы.

Особый интерес представляет наличие голубого свечения в  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Следует отметить, что полоса КЛ при энергии 2,6 эВ широкая и простирается от 2,4 эВ до 3,0 эВ, то есть до начала межзонных переходов. Учитывая наличие протяженных (до 1 эВ) хвостов плотности состояний у разрешенных зон  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [4], голубую полосу ФЛ можно связать с рекомбинацией электронов и дырок через локализованные состояния хвостов. Участие хвостов в рекомбинации связано, на наш взгляд, с существенным сдвигом квазиуровней Ферми при мощном электронном возбуждении [5]. Что касается наличия голубой полосы только при температуре 10 К, то его можно объяснить термическим опустошением локализованных состояний хвостов при повышенных температурах (т.е. тушением полосы).

Таким образом, спектры излучения монокристаллов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  носят сложный характер. Кроме известных ранее полос при 1,74 и 1,55 эВ, нами

обнаружены новые полосы люминесценции при 1,84 и 2,6 эВ. Анализ полученных экспериментальных данных указывает на связь голубой полосы КЛ  $ZnIn_2S_4$  с рекомбинацией неравновесных носителей через локализованные состояния хвостов разрешенных зон.

В заключение авторы выражают благодарность М.В. Чукичеву за содействие в измерении низкотемпературных спектров КЛ.

Поступила в редакцию 3 ноября 1983 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Cingolani et al., Phys. St. Sol. (a), 23, 367 (1974).
2. E. Grilli, M. Guzzi, Phys. St. Sol. (a), 40, 69 (1977).
3. А.Н. Георгобиани и др., ФТП, 16, 366 (1982).
4. С.И. Радауцан и др., ФТП, 9, 2278 (1975).
5. А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, М., "Мир", 1972 г.