

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЗЕЛЕННОЙ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnS  
P-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

А. Н. Георгобяни, М. Б. Котляревский, Е. И. Панаски,  
И. М. Тигиняну

УДК 535:37

Методом модуляции длины волны исследована тонкая структура полос фотолюминесценции (ФЛ) ZnS p-типа. Установлена элементарность зеленой полосы.

При изучении люминесценции сульфида цинка интерпретация спектральных полос обычно затруднена вследствие их большой полужирности ( $\sim 0,5$  эВ) и, следовательно, неэлементарности. Однако ситуация улучшается, если исследуются кристаллы, в решетке которых преобладают дефекты определенного типа, либо имеются центры с таким сечением захвата, что основная доля возбужденных светом носителей рекомбинирует через них. В настоящей работе исследуется тонкая структура зеленой полосы излучения кристаллов сульфида цинка p-типа проводимости, полученных в результате специальной обработки чистых нелегированных кристаллов n-типа в неравновесном паре серы.

Для изучения тонкой структуры оптических спектров обычно применяют методы модуляционной спектроскопии [1], обладающие высокой чувствительностью и разрешающей способностью. В случае исследования полос люминесценции наиболее пригодным, по-видимому, является метод модуляции длины волны ( $\lambda$ -модуляция), поскольку, во-первых, при этом не оказываются дополнительных влияний на исследуемый образец и, следовательно, упрощается интерпретация полученных результатов, а, во-вторых, регистрируемые спектры при малых глубинах модуляции пропорциональны производным исходного немодулированного спектра по длине волны.

Действительно, если зависимость длины волны светового пучка от времени такова, что  $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t$ , то сигнал на выходе фотоприемника  $I(\lambda) = I(\lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t)$  для малых глубин модуляции  $\Delta\lambda$  можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 I = & I(\lambda_0) + (dI/d\lambda)_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{2} (d^2I/d\lambda^2)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos^2 \Omega t + \\
 & + \frac{1}{6} (d^3I/d\lambda^3)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t \dots = I(\lambda_0) + \frac{1}{4} (d^2I/d\lambda^2)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 + \\
 & + \left[ (dI/d\lambda)_{\lambda_0} + \frac{1}{8} (d^3I/d\lambda^3)_{\lambda_0} \Delta\lambda \right] \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{4} (d^2I/d\lambda^2)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \times \\
 & \times \cos 2\Omega t + \frac{1}{24} (d^3I/d\lambda^3)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos 3\Omega t + \dots
 \end{aligned} \quad (I)$$

С помощью системы синхронного детектирования, настроенной на частоты  $\Omega$ ,  $2\Omega$  и т.д., можно отбирать соответствующие этим частотам члены, исключая остальные.

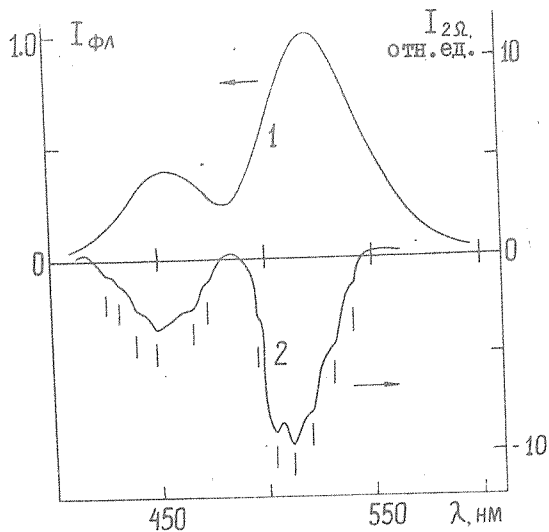
Модуляция длины волны излучения осуществлялась нами с помощью вибрирующего зеркала, вмонтированного внутрь монохроматора МДР-3. Люминесценция возбуждалась линией 365 нм ртутной лампы высокого давления НВО-500. Спектральное разрешение установки не хуже 3 мЭВ.

На рис. 1 приведен спектр ФЛ образцов  $ZnS$  р-типа проводимости и спектр  $\lambda$ -модулированной фотолюминесценции ( $\lambda$ -ФЛ), снятый на удвоенной частоте модуляции (в этом случае измеренный спектр соответствует, согласно уравнению (I), спектру второй производной). Спектр ФЛ состоит из двух полос, расположенных в голубой и зеленой областях.

Голубая полоса имеет в спектре  $\lambda$ -ФЛ особенности при энергиях 2,50; 2,62; 2,66; 2,76; 2,82; 2,87 и 2,91 эВ. В состав центров голубой полосы, как известно, входят вакансии цинка (см., напр., /2/).

Максимум зеленой полосы находится при 2,38 эВ (521 нм). Ее полуширина составляет 0,22 эВ и не зависит от длины волны возбуждающего света в интервале 313 - 440 нм. В пределах полуширины зеленой полосы в спектре  $\lambda$ -ФЛ наблюдаются особенности при энергиях 2,29; 2,33; 2,38; 2,42 и 2,46 эВ. Характер-

ное энергетическое расстояние между ними  $\Delta \hbar \omega = 0,04$  эВ соответствует энергии продольного оптического фонона в ZnS. (0,043 эВ /3/). Таким образом, можно сделать вывод, что зеленая полоса ФЛ в исследованных кристаллах элементарна и состоит из фононной серии.



Р и с. 1. Спектры ФЛ (1) и  $\lambda$ -ФЛ (2) при  $T = 80$  К

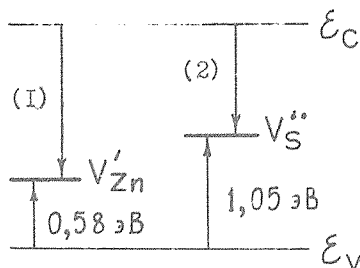
Оценим, какому фононному повторению соответствует максимум зеленой полосы. Предположим, что распределение интенсивностей фононных линий является Пуассоновским

$$I_n = I_0 N^n / n!, \quad (2)$$

где  $I_n$  - интенсивность  $n$ -ного фононного повторения,  $I_0$  - интенсивность бесфононной линии,  $N$  - число фононов, испускаемых при одном акте рекомбинации. Это число можно определить по формуле /4/:

$$\bar{N} = \left[ \frac{2}{3} \frac{W_0^2}{(\hbar \omega_0)^2} \right] \ln 2, \quad (3)$$

где  $\frac{1}{2}\epsilon_0$  - полуширина элементарной полосы при  $T = 0$  К,  $\hbar\omega_0$  - энергия оптического фонона. Подставляя значение  $\bar{n}$  в (2) получаем, что максимум полосы в нашем случае определяется вторым фононным повторением.



Р и с. 2. Схема энергетических уровней сульфида цинка р-типа проводимости

Преобладающим типом акцепторных центров в исследованных образцах является вакансия цинка  $V'_{Zn}/5/$ , которая обычно компенсирует вакансию серы  $V^*_{S}$ . Однако при увеличении содержания серы в кристаллах (после обработки в неравновесном паре серы) происходит перезарядка оставшихся вакансий серы к двукратно положительному состоянию  $V^{*2}_{S}/5/$ . Положения уровней  $V'_{Zn}$  и  $V^{*2}_{S}$  в энергетической схеме указаны на рис. 2, где приводятся также значения энергий тепловой активации центров, полученные по измерению температурной зависимости электропроводности образцов. Переход (1) соответствует излучению в голубой полосе  $\lambda/2/$ . Зеленую полосу мы связываем с рекомбинацией электронов через уровень  $V^{*2}_{S}$  (переход (2)). В подтверждение этого предположения отметим, что при уменьшении интенсивности возбуждающего света относительный вклад зеленой полосы в интеграле  $\int_{\Phi_{FL}} \lambda d\lambda$  увеличивается (это говорит о том, что центры, ответственные за зеленую полосу ФЛ, имеют большее сечение захвата для электронов, чем центры  $V'_{Zn}$ ).

Таким образом, характерная для кристаллов сульфида цинка р-типа проводимости зеленая полоса ФЛ элементарна и обусловлена, по-видимому, присутствием в них центров  $V^{*2}_{S}$ .

Поступила в редакцию  
3 апреля 1981 г.

## Л и т е р а т у р а

1. М. Кардона, Модуляционная спектроскопия, "Мир", М., 1972 г.
2. В. Ф. Тунищная и др., изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1437 (1971).
3. R. Marshall, S. Mirza, Phys. Rev., 134, A1019 (1964).
4. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946).
5. А. Н. Георгобiani и др., ЖФХ, 2, 345 (1980).