

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ  
СУЛЬФИДА ЦИНКА

М. В. Фок, Н. А. Якунина

УДК 537.341

Изучена поляризация электролюминесценции "самоактивированных" и легированных примесью алюминия монокристаллов сульфида цинка. Азимут плоскости поляризации красной полосы электролюминесценции, обусловленной неконтролируемыми примесями железа, определяется направлением электрического поля в кристалле, а самоактивированной люминесценции и алюминия не зависит от направления возбуждения.

Исследование поляризации люминесценции при возбуждении поляризованным светом дает богатую информацию о строении центров свечения  $/I/$ . Однако фотовозбуждение - это не единственный анизотропный способ возбуждения. По-видимому, аналогичными свойствами обладает и электрическое поле. Нами проведены исследования поляризации электролюминесценции "самоактивированных" и легированных алюминием монокристаллов сульфида цинка.

Самоактивированные кристаллы и кристаллы, легированные алюминием, дают яркую голубую люминесценцию ( $E_1 = 2,7$  эВ) и в спектрах ЭПР таких кристаллов обнаруживается А-центр. В них наблюдается и красная люминесценция ( $E_2 = 1,9$  эВ).

Измерения проводились на фотометрической установке, которая обычно используется для исследования поляризации люминесценции. Для устранения поляризации, вносимой оптической системой установки, перед измерением вместо кристалла ставился источник неполяризованного света и на выбранной длине волны с помощью компенсатора добивались независимости показаний регистрирующего прибора от положения анализатора.

Электроды для возбуждения электролюминесценции наклеивались

на плоскость (110) кристалла и люминесценция наблюдалась в щелевой ячейке. Щель могла располагаться под различными углами к направлению  $[111]_c$ . Угол поворота электрического поля относительно кристалла и азимут плоскости поляризации отсчитывались от направления  $[111]_c$  кристалла.

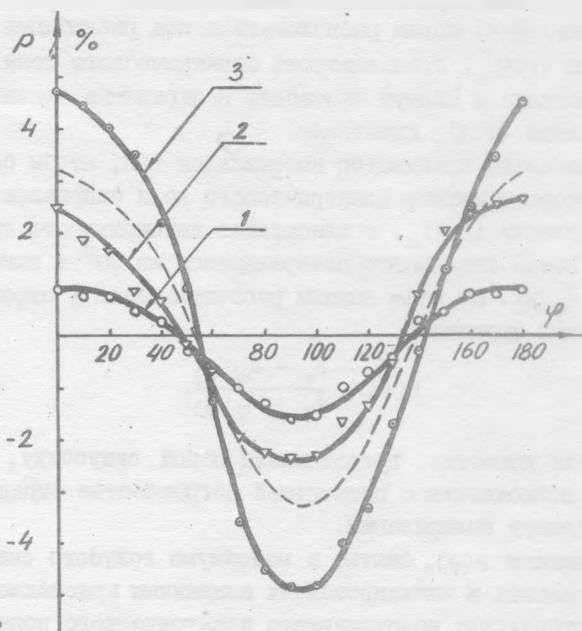
Первоначально анализатор выставлялся так, чтобы он пропускал свет, у которого вектор электрического поля направлен под углом  $\varphi$  к направлению  $[111]_c$ , и измерялась интенсивность прошедшего света  $J_\varphi$ . Затем анализатор поворачивался на  $90^\circ$  и измерялось значение  $J_{\varphi+90}$ . По этим данным рассчитывалась и строилась поляризационная функция

$$P(\varphi) = \frac{J_\varphi - J_{\varphi+90}}{J_\varphi + J_{\varphi+90}},$$

которая, как известно, представляет собой синусоиду. Такой способ давал возможность с наименьшей погрешностью определять величину и азимут поляризации.

Зависимости  $P(\varphi)$ , снятые в максимуме голубого свечения самоактивированных и активированных алюминием кристаллов при различных направлениях возбуждающего электрического поля и при возбуждении люминесценции неполяризованным УФ светом ( $\lambda = 365$  нм), приведены на рис. 1. Видно, что электролюминесценция поляризована в той же плоскости, как и фотолюминесценция. При изменении направления электрического поля меняется величина поляризации электролюминесценции, а положение плоскости поляризации сохраняется. В максимуме красной полосы наблюдаются другие закономерности: азимут плоскости поляризации меняется, а угол между направлением электрического поля и плоскостью поляризации остается постоянным: плоскость поляризации красной полосы электролюминесценции "следит" за направлением электрического поля (рис. 2).

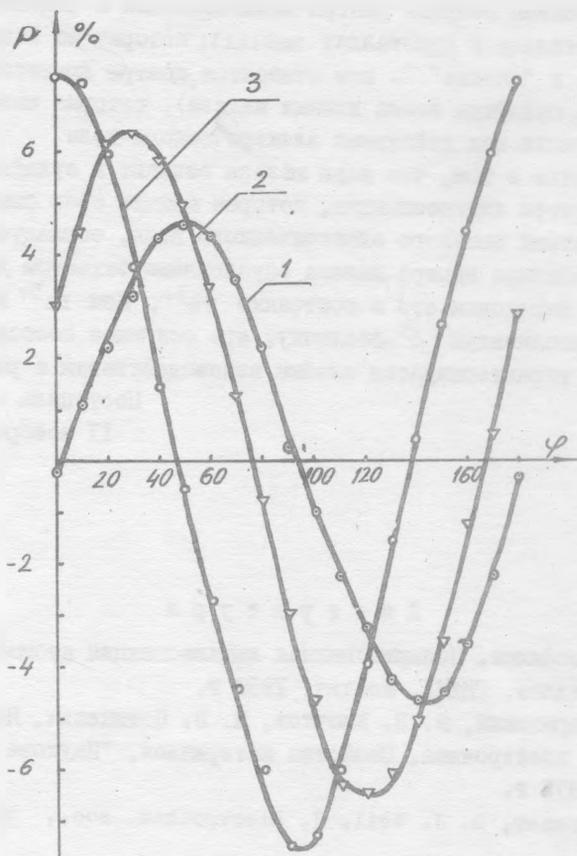
Казалось бы, поворот плоскости поляризации электролюминесценции можно связать с пьезоэлектрическими свойствами сульфида цинка [2]. Однако изменения величины двулучепреломления при наложении на образец электрического поля не обнаружены. По-видимому, эти изменения столь малы, что ими нельзя объяснить вращение плоскости поляризации электролюминесценции. Кроме того, изменения двулучепреломления должны были бы сказываться во всех областях испускания, а не только в красной,



Р и с. 1. Поляризационные диаграммы электролюминесценции в области максимума голубого свечения ( $E_I = 2,7$  эВ) монокристаллов  $ZnS:Al$  при различных углах между электрическим полем и направлением  $[111]$ : 1 -  $30^\circ$ , 2 -  $60^\circ$ , 3 -  $90^\circ$ . Пунктиром показана поляризационная диаграмма фотолюминесценции исследуемых кристаллов

Наблюдаемое различие в поведении поляризации электролюминесценции, по-видимому, связано с особенностями строения центров люминесценции. Центр голубого свечения в самоактивированных кристаллах представляет собой ассоциацию вакансии цинка и примеси хлора в анионном узле, а в кристаллах  $ZnS:Al$  - ассоциацию вакансии цинка  $v_{Zn}^{2-}$  и алюминия, расположенного в ближайшем катионном узле /3,4/. Внешнее электрическое поле не может менять положения такого центра, а следовательно, и плоскости поляризации испускаемого им света.

В исследуемых кристаллах красная люминесценция обусловлена неконтролируемыми примесями железа /5,6/. По-видимому, ионы замещения железа в решетке сульфида цинка, также как и хорошо изу-



Р и с. 2. Поляризационные диаграммы электролюминесценции в области максимума красного свечения ( $E_2 = 1,9$  эВ) монокристаллов  $ZnS:Al$  при различных углах между электрическим полем и направлением  $[111]$ : 1 -  $30^\circ$ ; 2 -  $60^\circ$ , 3 -  $90^\circ$

ченные центры хрома /5,6/, занимают не положение цинка, а вследствие эффекта Яна-Теллера смещены из центра анионного тетраэдра. Энергия их локализации невелика, и даже слабое возмущение, например, внешнее электрическое поле, может изменить расположение иона железа. Исходя из этих рассуждений можно видеть, что в кристаллофосфорах могут существовать центры двух типов: "жесткие"

(к ним относятся голубые центры люминесценции в самоактивированных кристаллах и кристаллах  $ZnS:Al$ ), которые не меняют своей ориентации, и "мягкие" (к ним относятся центры люминесценции, созданные в сульфиде цинка ионами железа), которые могут менять свою ориентацию под действием электрического поля.

Заключение о том, что ионы железа создают в сульфиде цинка "мягкие" центры люминесценции, которые меняют свою симметрию при воздействии внешнего электрического поля, согласуется с тем, что люминесценция центра железа обусловлена захватом дырки на  $Fe^{2+}/6/$  и переходом его в состояние  $Fe^{3+}$ . Ион  $Fe^{3+}$  имеет наполовину заполненную  $d^5$ -оболочку, его основное состояние ( $s$ -состояние) характеризуется слабым взаимодействием с решеткой.

Поступила в редакцию

II ноября 1979 г.

### Л и т е р а т у р а

1. П. П. Фефилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, ГИИМД, Москва, 1959 г.
2. П. И. Баранский, В. П. Ключков, И. В. Потыкевич, Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. "Наукова думка", Киев, 1975 г.
3. J. S. Prener, D. J. Weil, J. Electrochem. soc., 106, 409 (1959).
4. P. H. Kasai, J. Otsomo, J. Chem. Phys., 37, 1263 (1962).
5. А. В. Коваленко, А. С. Кушир, Н. А. Якунина, А. Я. Якунин, Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, 1978 г.
6. А. С. Кушир, С. А. Омельченко, И. В. Штамбур, А. Я. Якунин, Вопросы физики электролюминесценции. "Наукова думка", Киев, 1975 г.