Краткие сообщения по физике № 6 1980

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА СВЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnS

М. В. Фок, Н. А. Якунина

УДК 535.37

Изучены центры свечения Eu^{2+} в гексагональной и кубической фазах ZnS и выяснено влияние поля ошибок наложения на спектр и поляризацию люминесценции.

Сильное влияние поля решетки на излучательные переходы редкоземельных ионов дает возможность изучать характер поля около центров излучения и природу самих центров. Пластическая деформация, вызванная одноосным сжатием под углом 45^{0} к направлению {III}, преобразует гексагональную фазу в кристаллах сульфида цинка в кубическую /I/ и, следовательно, меняет окружение центров, находившихся в гексагональной фазе. В процессе такой деформации однослойная ошибка наложения перемещается по кристаллу в направлении {III}. Это перемещение вызвано скольжением плотно упакованных слоев друг относительно друга. Соответственно изменяются и центры свечения. Так, оси ассоциативных центров могут повернуться или же эти центры могут совсем распасться. В одиночных центрах перемещение ошибки наложения может вызвать изменение симметрии кристаллического поля вследствие изменения влияния осевого поля ошибки наложения. Поэтому исследования изменений характеристик люминесценции, вызванных пластической деформацией кристалла, могут дать интересные сведения о самих центрах люминесценции и о влиянии поля кристаллической решетки на эти центры.

Мы исследовали кристаллы ZnS - Eu($1\cdot10^{-4}$ ÷ $3\cdot10^{-4}$ Eu по весу), выращенные из паровой фазы в закрытой ампуле по методу Грийо /2/ и по данным рентгеноструктурного анализа и анализа спектров ЭПР содержавшие около 15% гексагональной фазы в виде ошибок наложе-

ния. Спектры ортогональных компонент испускания с электрическим вектором, параллельным ($J_{\parallel}$) и перпендикулярным ($J_{\perp}$) оптической оси и спектр спонтанной поляризации исходного кристалла приведены на рис. I. В области максимума испускания Eu^{2+} спонтанная поляризация люминесценции достигает 30%, причем плоскость поляризации параллельна оси $(III)_c$ кристалла. Постоянство поляризацион-

Рис. I. Спектры параллельной $J_{\parallel}$ и перпендикулярной $J_{\perp}$ оптической оси ортогональных компонент и спектр спонтанной поляризации P фотолюминесценции недеформированного кристалла ZnS-Eu

ной функции $P = (J_{\parallel} - J_{\perp})/(J_{\parallel} + J_{\perp})$ в той или иной спектральной области говорит о том, что в этой области испускают свет центры одного сорта и это обстоятельство можно использовать для разложения спектра на элементарные полосы по методу, описанному в /3/. Разложение показало, что спектр люминесценции содержит не менее трех полос с максимумами при E_I = I,74 эВ, E_2 = I,94 эВ, E_3 = 2,22 эВ; полуширины их 0,I8 эВ; 0,I5 эВ; 0,3 эВ, соответственно. Большая полуширина полосы в области 2,22 эВ, по-видимому,

говорит о ее неэлементарности. Следовательно, ионы Eu^{2+} в решетке сульфида цинка создают по крайней мере три, а вероятнее всего - четыре сорта центров люминесценции.

Пластическая деформация приводит к уменьшению относительной интенсивности полосы E_3 (рис. 2). Поэтому можно думать, что со-

Р и с. 2. Спектры фотолюминесценции недеформированного J_o и деформированного на 9% J_d кристаллов ZnS-Eu и отношение их ординат

ответствующие центры расположены в гексагональной фазе и исчезают вместе с ней. Это заключение согласуется и с данными по изучению структуры сульфида цинка и спектров люминесценции порошковых фосфоров при всестороннем сжатии /4/. Положение максимумов полос испускания E_I и E_2 и соотношение интенсивностей люминесценции в этих полосах при деформации не меняются. Значит, Eu^{2+}, ответственный за люминесценцию в данных полосах, не входит в ассоциацию с другими дефектами кристаллической решетки и находится в кубической фазе. Эти выводы согласуются с данными исследования спектров ЭПР /5/. Они показывают, что при пластической деформации кристаллов ZnS-Eu концентрация парамагнитных центров Eu^{2+} с аксиальной

симметрией уменьшается и растет концентрация центров с кубической симметрией кристаллического поля, а центров другой симметрии не возникает. В решетке сернистого цинка европий может замещать цинк, а также внедряться в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, причем во всех трех случаях симметрия ближайшего окружения остается кубической. К тому же ионы европия, замещающие цинк, и ионы, внедренные в пустые тетраэдры, имеют различие только во втором окружении, что может сказаться лишь на суперсверхтонкой структуре спектров ЭПР. Однако Eu^{2+} находится в S-состоянии, слабо взаимодействует с окружением и потому суперсверхтонкой структуры в его спектрах не обнаруживается. Поэтому мы пока не можем сказать, как именно расположены центры, ответственные за полосы E_I и E_2.

Измерения спектров спонтанной поляризации и поляризационных функций показали, что поляризация люминесценции деформированных

Р и с. 3. Относительное изменение поляризации P/P_{max} в зависимости от величины пластической деформации d в областях I,74 эВ (I), I,94 эВ (2) и 2,22 эВ (3) спектра люминесценции

кристаллов меньше, чем исходных, а вид поляризационных функций сохраняется, т.е. остается неизменным положение плоскости поляризации. Для всех трех центров Eu^{2+} одинаков знак поляризации и характер ее изменения при деформации (рис. 3). Все эти факты указывают на то, что причина, вызывающая поляризацию люминесценции, едина для всех европиевых центров.

Процессы деформации, снижения поляризации люминесценции и преобразования гексагональной фазы в кубическую в кристаллах сернистого цинка взаимосвязаны. Действительно, ошибки наложения создают в кубическом кристалле выделенное направление, поле образованных ими гексагональных включений поляризует центры люминесценции, особенно центры, расположенные в близлежащих слоях кубической фазы. При пластической деформации исчезают гексагональные включения и поляризация ослабевает. Однако, как видно из рисунка, полностью исчезает лишь поляризация полос E_I и E_2, тогда как поляризация полосы E_3 к нулю не стремится. Этого и следует ожидать для полосы, принадлежащей центрам, расположенным в гексагональных включениях, ибо вместе с этими включениями исчезают и сами центры. Уменьшение поляризации этой полосы, которое все же наблюдается на опыте, можно объяснить тем, что при деформации в первую очередь исчезают двух- и трехслойные ошибки наложения, поле которых сильнее, чем поле однослойных ошибок, которые сохраняются дольше всех.

Если такие представления о причине поляризации люминесценции центров Eu^{2+} в ZnS справедливы, то следовало ожидать, что внешнее электрическое поле достаточной величины может также наводить поляризацию люминесценции, по крайней мере таких неассоциативных центров, как Eu^{2+} в решетке сульфида цинка. Как показали наши измерения, этот ожидаемый нами эффект проявился: при воздействии переменного электрического поля 5 кВ/см величина поляризации фотолюминесценции ZnS-Eu возрастает, если электрическое поле перпендикулярно направлению $(III)_c$, и снижается, если оно параллельно этой оси. В сильно деформированных кристаллах фотолюминесценция неполяризована, но при воздействии электрического поля возникает поляризация. Плоскость наведенной поляризации люминесценции перпендикулярна электрическому полю.

Таким образом, можно считать, что поле ошибки наложения оказывает существенное влияние не только не спектры люминесценции,

но прежде всего на ориентацию излучателей.

Поступила в редакцию
I февраля 1980 г.

Литература

1. Б. А. Абдикамалов, С. И. Бредихин, М. П. Кулаков, В. Ш. Шехтман, С. З. Шмурак, ФТТ, 18, 2468 (1976).
2. Г. Е. Архангельский, Н. А. Горбачева, Т. С. Решетина, М. В. Фок, ЖПС, 19, 675 (1973).
3. М. В. Фок, Труды ФИАН, 59, 3 (1972).
4. Г. Е. Архангельский, Труды ФИАН, 79, 64 (1974).
5. Г. Е. Архангельский, М. В. Фок, Н. А. Якунина, Краткие сообщения по физике ФИАН № 3, 8 (1980).