УДК 621.316.592

А. В. Безпальченко, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко, А. Р. Омельчук Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ZnS

Досліджено фоточутливі парамагнітні центри (ФПЦ) в монокристалах твердих розчинів на основі сульфіду цинку, вирощених з розплаву під тиском аргону при кімнатній та азотнії температурах. Показано, що в кристалах $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-y}Se_y$, $(ZnS)_{1-x}(CdSe)_x$, $ZnS:Cr, ZnS:Fe, ZnS:Al, <math>Zn_{1-x}Cd_xS$:Си присутні парамагнітні центри, зумовлені домішками хрома, заліза при ультрафіолетовому (УФ) збудженні. У спектрах ЕПР, збуджених УФ-світлом кристалів ZnS:Al при T = 77 К, крім ліній, обумовлених центрами Mn^{2+} , Cr^+ , Fe^{3+} , спостерігається ще ряд анізотропних ліній поглинання. Визначено константи спінового гамільтоніана досліджених парамагнітних іонів.

Порівняння g-факторів досліджуваного центру та вільного електронного спіна дозволяє вважати, що Cr^+ , $Fe^+ \epsilon$ електронними пастками, а Fe^{3+} і А-центр - дірковими. Спектри збудження ФПЦ Cr^+ , Fe^{3+} і А-центру були порівняні зі спектрами збудження фотопровідності, фотолюмінесценції і фото - Е.Р.С.

Ключові слова: кристали ZnS, видимий діапазон, g-фактор, спустошення акцепторів та донорів, хром, залізо, марганець.

Исследованы фоточувствительные парамагнитные центры (ФПЦ) в монокристаллах твердых растворов на основе сульфида цинка, выращенных из расплава под давлением аргона при комнатной и азотной температурах. Показано, что в кристаллах $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-y}Se_y$, $(ZnS)_{1-x}(CdSe)_x$, ZnS:Cr, ZnS:Fe, ZnS:Al, $Zn_{1-x}Cd_xS:Cu$ присутствуют парамагнитные центры, обусловленные примесями хрома, железа при ультрафиолетовом (УФ) возбуждении. В спектрах ЭПР, возбужденных уФ-светом кристаллов ZnS:Al при T = 77 К, кроме линий, обусловленных центрами Mn^{2+} , Cr^+ , Fe^{3+} , наблюдается еще ряд анизотропных линий поглощения. Определены константы спинового гамильтониана исследованных парамагнитных ионов.

Сравнение g-факторов исследованного центра и свободного электронного спина позволяет считать, что Cr^+ , Fe^+ являются электронными ловушками, а Fe^{3+} и А-центр – дырочными. Спектры возбуждения ФПЦ Cr^+ , Fe^{3+} и А-центра были сопоставлены со спектрами возбуждения фотопроводимости, фотолюминесценции и фото – Э.Д.С.

Ключевые слова: кристаллы ZnS, видимый диапазон, g-фактор, опустошение акцепторов и доноров, хром, железо, марганец.

Photosensitive paramagnetic centers (PPC) in single crystals of solid solutions based on zinc sulfide grown from the melt under the pressure of argon at room and liquid nitrogen temperatures were investigated. It is shown that in crystals of Zn1 $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-y}Se_y$, $(ZnS)_{1-x}(CdSe)_x$, ZnS:Cr, ZnS:Fe, ZnS:Al, Zn_{1-x}Cd_xS:Cu paramagnetic centers are present due to additions of chrome, iron under ultraviolet (UV) excitation. In the EPR spectra excited by UV light crystals ZnS:Al at T = 77 K, except for lines arising from the centers of Mn^{2+} , Cr^+ , Fe^{3+} , there are a number of anisotropic absorption lines. Constants of spin hamiltonian of the investigated paramagnetic ions were determined.

Comparison of g-factors of the investigated center and a free electron spin suggests that Cr^+ , Fe^+ are electron traps, and Fe^{3+} and A-center – hole traps. The excitation spectra of PPC Cr^+ , Fe^{3+} and A-center were compared with the spectra of excitation of the photoconductivity, photoluminescence and photo – EMF

Key words: the crystals ZnS, visible range, g-factor, devastation of acceptor and donor, chromium, iron, manganese.

[©] А. В. Безпальченко, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко, А. Р. Омельчук, 2011

Вступление

В кристаллах $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-y}Se_y$, $(ZnS)_{1-x}(CdSe)_x$, ZnS:Cr, ZnS:Fe, ZnS:Al, $Zn_{1-x}Cd_xS:Cu$, выращенных из расплава, всегда присутствуют парамагнитные центры, обусловленные примесями хрома, железа и марганца. Эти элементы содержатся в исходном материале в качестве неконтролируемых примесей.

Спектры ЭПР

При возбуждении УФ-светом (300 К) наряду со спектрами ЭПР Mn^{2+} [1] появляется сигнал от парамагнитного центра с g-фактором равным 1.9998 ± 0.0005. Ранее такой изотропный сигнал описан для чистых ZnS монокристаллов, было установлено, что этот центр представляет собой примесный ион хрома, захвативший электрон ($Cr^{2+} + e \rightarrow Cr^+$) [2]. В невозбужденном состоянии примесные ионы хрома (Cr^{2+} , $3d^4$) замещают цинк в состоянии ⁵D₀. При УФ-облучении они могут захватывать электрон. В этом случае образуется $^6S_{5/2}$ -основное состояние (Cr^+ , $3d^5$), от которого и наблюдается фотоиндуцированный сигнал ЭПР. Введение хрома увеличивает интенсивность сигналов с g-фактором 1.9998 ± 0.0005. При облучении УФ-светом в монокристаллах $Zn_{1-x}Cd_xS$ при 77 К обнаружены три типа линий различной симметрии: 1 – кубический (Cr_1^+), 2 и 3 – аксиальные (Cr_2^+, Cr_3^+).

Центральная линия Cr_1^+ наблюдается и без УФ-подсветки при комнатной температуре, интенсивность которой возрастает при возбуждении. Определены константы спинового гамильтониана соответствующих спектров, которые приведены в таблице 1.

Спектр ЭПР Cr⁺ в смешанных кристаллах с большим содержанием второй компоненты (x > 0.01) представляет собой одиночную изотропную линию поглощения. Ранее было показано, что в кристаллах твердых растворов $Zn_{1-x}Cd_xS:Mn^{2+}$ и $ZnS_{1-y}Se_y:Mn^{2+}$ с увеличением второй компоненты происходит уширение линий тонкой структуры [3]. При этом остается только центральный переход с M = 1/2, m.

При 77 К в спектрах ЭПР смешанных кристаллов дополнительно обнаруживаются еще ряд неизотропных линий поглощения при УФ -возбуждении, g-фактор одной из них g = 2.023 ± 0.005 совпадает с g-фактором парамагнитного иона Fe³⁺, описание которого встречается в литературе [4]. Известно, что железо входит в решетку сульфида цинка как ион замещения Fe²⁺ с электронной конфигурацией 3d⁶ (⁵D₄) и после возбуждения УФ светом приобретает конфигурацию 3d⁵, то есть переходит в состояние Fe³⁺ (⁶S_{5/2}), что и вызывает резонансное поглощение CBЧ колебаний. Отсутствие сигнала ЭПР Fe³⁺ при комнатной температуре связано с меньшей величиной времени спин-решеточной релаксации, чем у ионов Cr⁺ [5, 6]. Пять линий тонкой структуры спектра ЭПР Fe³⁺ хорошо наблюдаются в монокристаллах сульфида цинка активированных железом при ориентации кристалла **H** [[001] (рис. 1).

Таблица 1

Параметры спин-	g-фактор	10 ⁻⁴ , см ⁻¹			
гамильтониана		A	D	a – F	a
Cr_1^+	1.9998± 0.0005	14.1 ± 0.5	-	-	4.1 ± 0.3
$\operatorname{Cr}_{2}^{+}$	1.9998± 0.0005	14.1 ± 0.5	29.8 ± 0.8	3 ± 0.4	-
Cr ₃ ⁺	1.9998± 0.0005	14.1 ± 0.5	41.9 ± 0.8	3.9 ± 0.4	_

Параметры спин-гамильтонианов ионов Cr_1^+ , Cr_2^+ и Cr_3^+ в кристаллах сульфида цинка



Рис. 1. Спектр ЭПР Fe³⁺, Cr⁺, Mn²⁺ в кристаллах ZnS. H || [001], T = 77 K, λ = 365 нм

В спектрах ЭПР, возбужденных УФ-светом кристаллов ZnS:Al при T = 77 К, кроме линий, обусловленных центрами Mn^{2+} , Cr^{+} , Fe^{3+} , наблюдается еще ряд анизотропных (относительно направления магнитного поля) линий поглощения [7,8] (рис. 2,а). На рис. 2,6 представлена экспериментальная угловая зависимость этих линий при вращении магнитного поля в плоскости (110). Если **H** спектре [111], то в ЭПР наблюдается только три линии. При некоторых других положениях кристалла в магнитном поле (например, $\Theta = 55^{\circ}$) спектр ЭПР более сложный и в его составе можно найти, по крайней мере, 14 линий. Исследования угловых зависимостей спектров ЭПР показали [10], что в выращенных из расплава кристаллах ZnS:Al имеется набор одинаковых центров орторомбической симметрии, оси Z и X которых расположены под углом ~ 3° к направлениям <111> и <112> соответственно.

Так как такие спектры ЭПР наблюдались в кристаллах ZnS с примесью Al, то естественно предположить, что ионы алюминия участвуют или способствуют образованию этих центров. Действительно, ионы Al^{3+} , внедряясь на место атома цинка рядом с вакансией цинка (V_{Zn}^{2-}), подтягивают к себе идтн из атомов серы (S^{2-}). В результате этого образуется отрицательно заряженный комплекс [$Al^{3+}V_{Zn}^{2-}S^{2-}$], ко-

торый после оптического возбуждения захватывает дырку и превращается в парамагнитный комплекс вида $[Al^{3+}V_{Zn}^{2-}S^{-}]$. В дальнейшем этот комплекс будем обозначать как A-центр.



Рис. 2. Спектры ЭПР примесных центров в кристаллах ZnS:Al при T = 77 К и УФ возбуждении:

а – фрагмент спектра при Н || [111]_с, б – угловая зависимость спектров ЭПР А-центров при вращении магнитного поля в плоскости (110) (сплошные линии – расчет, светлые и темные кружки – эксперимент). Θ – угол между направлением Н и [111]_с

Ось Y этого комплекса перпендикулярна плоскости (1 $\overline{10}$), а оси Z и X лежат в плоскости (1 $\overline{10}$). Из-за положительного заряда донорной примеси Al³⁺, по сравнению с замещенным Zn²⁺, дырка отталкивается в направлении иона серы, наиболее удаленного от алюминия. Вследствие этого симметрия электрического поля в месте расположения дырки может понижаться до орторомбической.

На основании экспериментальных данных определены значения g-факторов ($g_1 = 2.0031 \pm 0.0005$, $g_2 = 2.0513 \pm 0.0005$, $g_3 = 2.0561 \pm 0.0005$), которые практиче-

ски совпадают со значениями g-факторов, полученными в работе [9] для А-центров в кристаллах сульфида цинка, выращенных из газовой фазы, после отжига в парах алюминия (табл. 2). Появление в исследуемых кристаллах подобных ассоциативных А-центров подтверждается ярким голубым свечением, которое возникает в результате рекомбинации дырки, захваченной на уровни А-центров, со свободным электроном, появляющимся во время возбуждения образцов УФ светом.

Наличие экстремумов на угловой зависимости при $\Theta = 70^{\circ}$ и $\Theta = 110^{\circ}$ и наблюдаемое количество линий ЭПР (рис. 2,6) свидетельствуют о том, что в исследуемых кристаллах ZnS:Al реализуются все ориентации A-центров, характерные для структуры двойников сфалерита.

Если А-центры находятся в двух разноориентированных кубических областях типа I и II, то количество возможных направлений оси Z равно восьми, два из которых (вдоль направления [111]) совпадают, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2,6). Это также подтверждается фактом уменьшения вдвое количества линий спектров ЭПР А-центра после пластической деформации кристалла на величину ~ 20 %, когда его структура переориентируется в одноориентированный сфалерит.

Концентрация фоточувствительных парамагнитных центров (ФПЦ) уменьшается с увеличением второй катионной компоненты в составах. Количество видов ФПЦ зависит также от состава кристалла, например, в монокристаллах ZnS с малыми добавками селена наблюдается только один ФПЦ Cr⁺, а с таким же количеством CdSe, кроме Cr⁺, Fe³⁺ и А-центра обнаружены дополнительно неизотропные сигналы с g-фактором равным 2.0032 ± 0.0005, а также сигнал с g = 1.7818 ± 0.0005.

Таблица 2

Природа центра	Значение g - фактора	Литературные данные [9]	
${\rm Fe}^{3+}(3{\rm d}^5)$	2.0195 ± 0.0005	$\begin{array}{c} 2.0194 \pm 0.0005 \\ 2.0195 \pm 0.0005 \\ 2.0182 \pm 0.0005 \end{array}$	
$\mathrm{Fe}^+(\mathrm{3d}^7)$	2.2514 ± 0.0005	$\begin{array}{c} 2.2515 \pm 0.0005 \\ 2.2511 \pm 0.0005 \\ 2.2514 \pm 0.0005 \end{array}$	
А-центр	$\begin{array}{c} 2.0031 \pm 0.0005 \\ 2.0532 \pm 0.0005 \\ 2.0561 \pm 0.0005 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.0029 \pm 0.0005 \\ 2.0514 \pm 0.0005 \\ 2.0561 \pm 0.0005 \\ \hline 2.0025 \pm 0.0005 \\ 2.0510 \pm 0.0005 \\ 2.0600 \pm 0.0005 \end{array}$	

Значения g-факторов ионов Fe³⁺, Fe⁺ и А-центров в кристаллах сульфида цинка

В работе [10] показано, что изолированные примеси железа, а также никеля и ванадия, переходят из двухвалентного состояния в другие валентные состояния при захвате фотоиндуцированных носителей. Оказалось, что Fe²⁺ является как дырочной, так и электронной ловушкой, в то время как ионы Ni²⁺ и V²⁺ образуют дырочные центры захвата. Однако наблюдалось и прямое возбуждение иона Ni²⁺.



Рис. 3. Спектры возбуждения ФП (σ / σ_0), ФЭ (U / U_0), ФЛ (I / I_0), ФПЦ (n / n_0) в кристаллах ZnS: Al, Cr, Fe при T = 77 К

А. В. Безпальченко, М. Ф. Буланый, А.В. Коваленко, А.Р. Омельчук ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ZnS

Как известно [11], значение g-фактора парамагнитных электронных ловушек меньше, а для дырочных – больше значения g-фактора свободного электронного спина. Сравнивая g-факторы изучаемого центра и свободного электронного спина можно считать, что Cr^+ , Fe^+ являются электронными ловушками, а Fe^{3+} и A-центры - дырочными. Это согласуется с результатами термообработки монокристаллов $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$ в парах цинка и серы. После отжига в парах цинка (T = 950 °C) в течение 3-х часов интенсивность сигнала Cr^+ увеличивается, а Fe^{3+} и A-центров уменьшается. Увеличение сигнала Cr^+ при отжиге в цинке можно объяснить тем, что цинк, внедряясь в тетраэдрические пустоты решетки ZnS, образует донорные уровни в запрещенной зоне. Электроны, освобожденные с этих уровней, захватываются на локальные уровни Cr^{2+} , обуславливая рост концентрации Cr^+ .

Таким образом, ФПЦ Cr⁺, Fe³⁺ и А-центра выступают своеобразными индикаторами, позволяющими зафиксировать значение соотношения между свободными электронами и дырками. Увеличение концентрации свободных электронов будет приводить к увеличению концентрации ионов Cr⁺ и уменьшению концентрации ионов Fe³⁺ и А-центра. Увеличение концентрации дырок, наоборот, к увеличению концентрации ионов Fe³⁺, А-центра и уменьшению концентрации ионов Cr⁺ [3].

Спектры возбуждения ФПЦ Cr^+ , Fe^{3+} и А-центра были сопоставлены со спектрами возбуждения фотопроводимости (ФП), фотолюминесценции (ФЛ) и фото – Э.Д.С. (ФЭ). В спектрах возбуждения ФП, ФЭ и ФЛ обнаружены максимумы вблизи края фундаментальной полосы поглощения (3.7 эВ). При таком возбуждении возникают неравновесные свободные носители зарядов обоих знаков, которые быстро рекомбинируют через глубокие центры. Интенсивному процессу рекомбинации способствует тот факт, что при облучении образцов сильно поглощаемым светом возбуждается незначительный объем кристалла со стороны освещаемой поверхности. Следовательно, существенно велика вероятность нахождения свободного носителя заряда одного знака. Это и приводит к стимуляции рекомбинационных переходов. Общее же количество возбужденных ФПЦ, которое методом ЭПР регистрируется во всем объеме образца, при этом остается незначительным. По мере увеличения длины волны возбуждающего света, увеличивается и объем возбуждаемой части кристалла, поэтому в этой спектральной области происходит увеличение концентрации ФПЦ Cr^+ , Fe^{3+} и A-центров.

При возбуждении фоточувствительных акцепторных центров, отстоящих от потолка валентной зоны на 0.3 эВ в кристаллах ZnS: Al, Cr, Fe наблюдаются максимумы в спектрах возбуждения $\Phi\Pi$, Φ Э и Φ Л, и в спектральной зависимости заселенности $\Phi\Pi$ Ц. Анализ спектров возбуждения $\Phi\Pi$ Ц позволяет обнаружить в этих кристаллах еще одну группу глубоких фоточувствительных акцепторных центров, которые расположены на 0.75 эВ выше потолка валентной зоны.

Выводы

Проведенный нами расчет на ЭВМ показывает, что стационарная концентрация носителей заряда, локализованных на ФПЦ при возбуждении переходов «мелкий акцептор – зона проводимости» превышает стационарную концентрацию ФПЦ при возбуждении переходов типа «зона – зона» вследствие спектральной зависимости коэффициента поглощения, а следовательно и разной доли возбуждаемого объема кристалла. Для разного типа возбуждения характерна разная кинетика установления стационарного значения концентрации ФПЦ. При возбуждении переходов «зона – зона» концентрация ФПЦ проходит через максимум, а при возбуждении переходов «мелкий акцептор – зона проводимости» она стремится к насыщению, достигая при этом большого стационарного значения. Очевидно, эффективность возбуждения ФПЦ переходами «зона – зона» снижается из-за стимуляции рекомбинационных процессов в малом объеме возбуждаемой части кристалла. Следует отметить, что расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Так как увеличение сигнала ЭПР Cr⁺, прямо пропорционально концентрации электронов, появившихся в зоне проводимости за счет ионизации фоточувствительных уровней, а затем захваченных на центры Cr⁺, то совпадение спектров возбуждения ФПЦ Cr⁺, Fe³⁺ и Ацентров в кристаллах ZnS: Al, Cr, Fe очевидно объясняется тем, что по мере ионизации этих уровней происходит также и высвобождение локализованных на них дырок. Часть из них перезахватывается на другие болем глубокие урони, что и приводит к увеличению концентрации ФПЦ ионов Fe³⁺ и A-центров.

Библиографические ссылки

 Bulanyi M. F. Defect Structure and Luminescence Behavior of ZnS:Mn²⁺ Crystals/ M. F. Bulanyi, V. I. Klimenko, A. V. Kovalenko, B. A. Polezhaev // Inorganic Materials. – 2003.
V. 39, № 5. – P. 468 – 471.

2. Безпальченко А.В. Фоточутливі парамагнітні центри в кристалах ZnS / А.В. Безпальченко, М. Ф. Буланый, А.Р. Омельчук // Тези доповідей міжн. конф. студ. і мол. наук. з теор. та експер. фізики. Евріка. –2011. – Л.: 2011. – С. 2.

3. Андреев А. А. Парамагнитные центры в монокристаллах ZnS_{1-x}Se_x:Mn²⁺ / А. А. Андреев, М. Ф. Буланый, М. М. Савоста // Материалы и приборы радиоэлектроники. – Дн.: 1984. – С. 59 – 64.

4. Андреев А. А. Фоточувствительные парамагнитные центры в монокристаллах сульфида цинка/ А. А. Андреев, М. Ф. Буланый, Ф. Ф. Коджеспиров // Сб. Материалы и приборы радиоэлектроники. – Дн.: 1987. – С. 86 – 95.

5. Братусь В. А. Спин-решеточная релаксация Cr⁺ в кубическом ZnS / В. А. Братусь, А. А. Бугай, М. Ф. Буланый, Б. Д. Шанина // ФТТ. – 1982. – Т. 24, Вып. 9. – С. 2648 – 2654.

6. Братусь В. А. Спин-решеточная релаксация Fe³⁺ в кубическом ZnS / В. А. Братусь, Ю. Г. Семенов // ФТТ. – 1982. – Т. 24, Вып. 9. – С. 2849 – 2851.

7. Берлов П. А. Электронные переходы в кристаллах ZnS:Al при фотолюминесценции / П. А. Берлов, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко, Ф. Ф. Коджеспиров, А. Я. Якунин // Сб. Материалы и приборы радиоэлектроники. – Дн., 1984. – С. 26 – 31.

8. Ямпольский В. А. g-фактора орторомбических комплексов с S'=1/2 в монокристаллах сульфида цинка / В. А. Ямпольский, Б. Л. Тиман // Журн. прикл. спектр. – 1976. – Т. 25, Вып. 4. – С. 662 – 665.

9. Rauber A. Electron spin resonance of luminescent center in aluminium-activated cubic ZnS single crystals. / A. Rauber, J. Schneider – Phys. Let. – 1963. – V. 3, № 5. – P. 230 – 231.

10. Казанский С. А. Фотоперенос дырок с ионов Ni²⁺ на ионы Cu²⁺ в кристалле ZnS-Ni,Cu / С. А. Казанский, А. И. Рыскин // Опт. и спектр. – 1972. – Т. 33, Вып. 2. – С. 273 – 283.

11. Вертхейм Г. Электронная структура точечных дефектов: Пер. с англ. / Г. Вертхейм, А. Хаусман, В. Зандер. – М., 1977. – 208 с.

Надійшла до редколлегії 15.01.2010