

А. ОТС, К.-С. РЕБАНЕ

ВОЗБУЖДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЭПР МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS*

Методом изучения неизотермической релаксации ЭПР Cr^{3+} и Fe^{3+} в ZnS показано, что при температурах 100—160°K происходит освобождение электронов с центров захвата, полоса поглощения которых находится около 2,5 мкм. При температурах 160—260°K наблюдается освобождение дырок с дырочных уровней. Измерен спектр возбужденного поглощения ZnS при температуре 100°K и показано, что полоса около 1150 нм является электронной.

По данным, полученным при изучении оптической стимуляции [1, 2] и возбужденного поглощения (ВП) ZnS [3, 4] известно, что в нем существуют локальные центры, поглощение которых проявляется около 2,5, 1,2, 0,8 и 0,5 мкм. По данным работ [5, 6] полосы ВП с максимумами при 0,43 и 0,54 мкм соответствуют F-центрам ZnS (вакансия серы с одним локализованным на нем электроном). Поглощение в области около 0,8 мкм по нашим данным обусловлено в основном освобождением дырок с ионизованных центров свечения в валентную зону [4, 7]. Природа остальных полос пока точно неизвестна.

В данной работе изучены полосы ВП около 1,2 и 2,5 мкм с помощью ЭПР и спектроскопии ВП.

Объектами исследования были выращенные из расплава преднамеренно неактивированные монокристаллы ZnS, содержащие неконтролируемое количество ионов Mn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . По данным ЭПР Mn^{2+} монокристаллы имели доминирующую кубическую фазу с 10—15%-ной добавкой гексагональной фазы.

Выбранные объекты обладают следующими свойствами.

1. Возбуждение кристаллов УФ-излучением $\lambda = 365$ нм при температуре жидкого азота вызывает их заметное окрашивание. Относительный прирост оптического поглощения при непрерывном возбуждении УФ-излучением при 100°K изображен на рис. 1. На основании работ

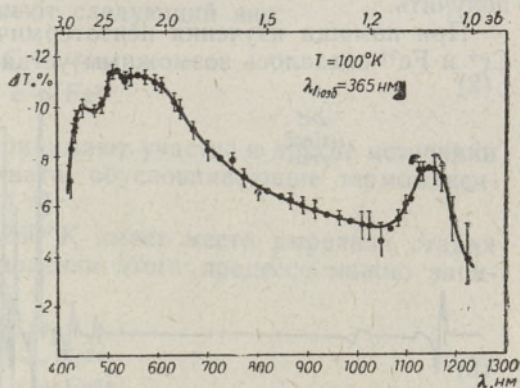


Рис. 1. Относительный прирост оптического поглощения монокристалла ZnS при непрерывном возбуждении с $\lambda = 365$ нм при 100°K.

* Материал работы доложен на II Всесоюзном совещании по физике и химии соединений типа A^2B^6 , которое состоялось в Ужгороде 25—31 мая 1969 г.

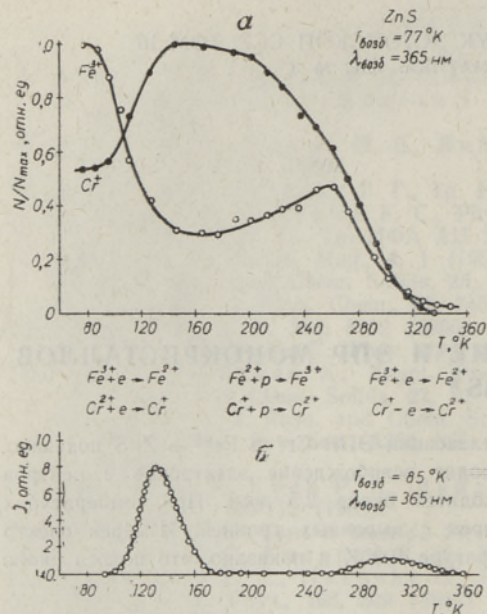


Рис. 2. а — кривые неизотермической релаксации ЭПР Cr^{3+} и Fe^{3+} в ZnS ; б — кривая термостимулированной люминесценции ZnS .

$g = 1,9997 \pm 0,0006$ для Cr^{3+} , что хорошо согласуется с данными работ [8, 9]. Спектра ЭПР F-центров, описанного в работе [5], нам не удалось получить.

При помощи изучения неизотермической релаксации спектров ЭПР Cr^{3+} и Fe^{3+} оказалось возможным установить существование термостиму-

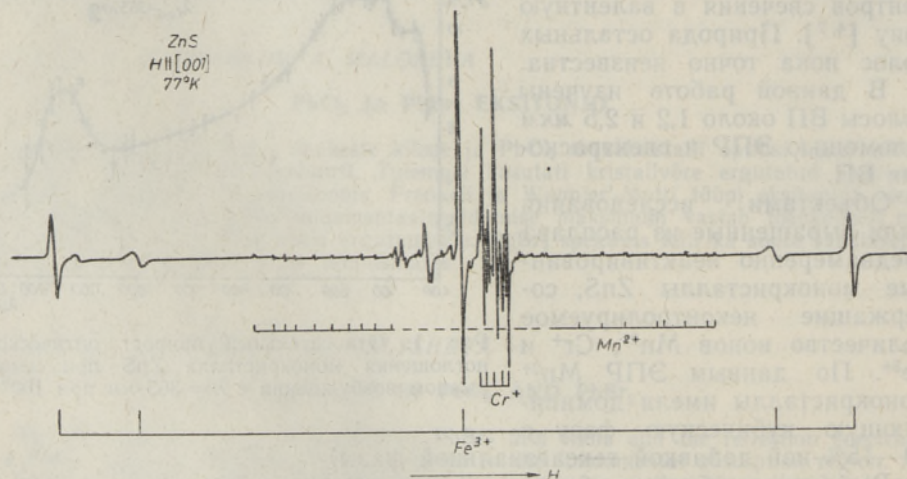


Рис. 3. Спектр ЭПР монокристалла ZnS при 77°K .

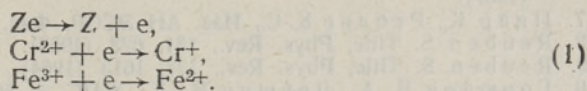
лированных электронных и дырочных стадий переноса заряда в ZnS при нагреве кристаллов от 77 до 350°K . Для этого была зарегистрирована неизотермическая релаксация ЭПР кристалла в режиме импульсного нагрева. При этом спектры ЭПР записывались при 77°K . Эти результаты представлены на рис. 2, а. В интервале температур 100 — 160°K

[5, 6] мы полагаем, что максимумы около 450 и 520 нм обусловлены F-центрами. Природа полосы ВП около 600 нм, которая проявляется также в люминесцирующих порошкообразных фосфорах [4, 7], нам пока неизвестна. ВП в области 700 — 1000 нм обусловлено активирующими примесями. Максимум ВП при $\lambda = 1150$ нм можно приписать, очевидно, собственным дефектам основной решетки.

2. Возбужденные при низких температурах монокристаллы дают термостимулированную люминесценцию, максимумы которой при скорости нагрева $\beta = 0,15$ град/сек находятся при 130 и 300°K (см. рис. 2, б).

3. В возбужденных УФ-излучением кристаллах при температуре жидкого азота проявляются спектры ЭПР Mn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} (рис. 3). Мы получили, что $g = 2,0195 \pm 0,0006$ для Fe^{3+} и

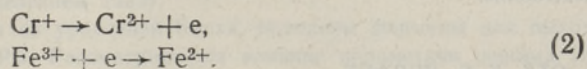
концентрация дырочных Fe^{3+} -центров уменьшается, а концентрация электронных Cr^{+} -центров увеличивается. Учитывая тот факт, что спектры ЭПР ионов Fe^{3+} и Cr^{+} сохраняются до комнатных температур, наблюдаемое поведение Fe^{3+} и Cr^{+} в области $100-160^{\circ}K$ можно объяснить предполагаемым существованием в кристалле электронных центров Z , с которых электроны освобождаются в этой области температур. В этом случае уравнения процессов взаимодействия можно записать в следующем виде:



На основании данных, по которым стимуляция люминесценции в полосе $2,5 \text{ мкм}$ также исчезает при температурах около $100-160^{\circ}K$ [2, 10], можно предположить, что и в данном случае источником электронов являются центры захвата Z , полоса поглощения которых находится около $2,5 \text{ мкм}$.

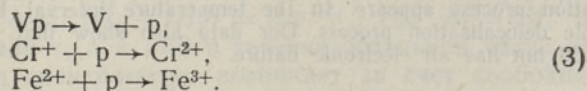
Освобождение электронов с центра Z приводит к увеличению ВП в полосе около $1,2 \text{ мкм}$, которая в общем случае является сложной (см., напр., [2]). Это свидетельствует об электронной природе полосы около $1,2 \text{ мкм}$ в наших кристаллах. Было также установлено, что полоса ВП около $1,2 \text{ мкм}$ при температуре $300^{\circ}K$ уже не проявляется. F-полоса, полоса около 600 нм и активаторное поглощение в области около 800 нм при $300^{\circ}K$ сохраняются.

Электронная стадия неизотермической релаксации проявляется также в интервале температур $260-350^{\circ}K$. В этой области температур свободные электроны получают при помощи термической ионизации Cr^{+} . Уравнения взаимодействия имеют следующий вид:



Не исключено, что в процессе принимают участие и другие источники электронов, например, центры захвата, обуславливающие термомаксимумы в этой области температур [11].

В интервале температур $160-260^{\circ}K$ имеет место дырочная стадия неизотермической релаксации. Уравнения этого процесса можно записать в следующем виде:



Для осуществления этого этапа релаксации следует предположить существование в кристалле дырочных центров захвата V , с которых происходит освобождение дырок в области температур $160-260^{\circ}K$. Полосу поглощения этих центров следует, очевидно, искать в области около $0,8 \text{ мкм}$.

Сказанное выше позволяет сделать следующее заключение: в области температур $100-160^{\circ}$ в кристалле происходит освобождение электронов с центров, которым соответствует полоса поглощения, находящаяся около $2,5 \text{ мкм}$. В кристалле существуют также дырочные центры захвата, с которых дырки освобождаются при температурах $160-260^{\circ}K$.

Искренне благодарим Л. Сысоева за любезно предоставленные монокристаллы ZnS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин В. Л., Решетина Т. С., Туницкая В. Ф., Васильева Е. Г., В сб.: Оптика и спектроскопия, М., 1963, с. 290.
2. Ребане К.-С. К., Руттас В. И., ЖПС, **6**, 637 (1967).
3. Seiyaма Takeyoshi, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 525 (1967).
4. Пийр К. Ю., Ребане К.-С. К., Изв. АН СССР, Сер. физ., **33**, 941 (1969).
5. Schneider J., R uber A., Solid State Comm., **5**, 779 (1967).
6. Leutwein K., R uber A., Schneider J., Solid State Comm., **5**, 783 (1967).
7. Пийр К., Ребане К.-С., Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **19**, 75 (1970).
8. Reuben S. Title, Phys. Rev., **131**, 623 (1963).
9. Reuben S. Title, Phys. Rev., **133**, 1613 (1964).
10. Горюнов В. А., Левшин В. Л., ЖПС, **3**, 504 (1965).
11. Hoogenstraaten W., Philips Res. Repts, **13**, 515 (1958).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
9/VII 1969

A, OTS, K.-S. REBANE

ERGASTATUD NEELDUMINE ZnS MONOKRISTALLIDES JA NENDE ELEKTRONPARAMAGNETILINE RESONANTS (EPR)

M odeti ergastatud neeldumist ZnS monokristallides 100°K juures (joon. 1) ning nende termoluminestsents- (joon. 2, b) ja elektronparamagnetilise resonantsi spektreid (joon. 3). Selgus, et 77°K juures koosneb EPR spekter Mn²⁺, Fe³⁺ ja Cr⁺ joontest. Fe³⁺ ja Cr⁺ EPR mitteisotermilise relaksatsiooni k overate (joon. 2, a) k igust ja ergastatud neeldumise andmetest j reldati, et temperatuurivahemikus 100–160°K toimub elektronide vabanemine haardetsentritelt, mis annavad luminescentsi stimulatsiooni t onaoliselt 2,5 mkm juures. Temperatuurivahemikus 160–260°K toimub aukude vabanemine. Meie andmetest j reldub, et ergastatud neeldumise riba 1150 nm juures on elektroonne.

A. OTS, K.-S. REBANE

THE EXCITED ABSORPTION AND EPR ZnS MONOCRYSTALS

The spectrum of the excited absorption at 100°K is measured (Fig. 1) as well as the glow curve (Fig. 2, b) and the spectrum of the EPR (Fig. 3) of the ZnS monocrystal. The registered EPR spectrum at 77°K is caused by ions of Mn²⁺, Fe³⁺ and Cr⁺. An analysis of the curve of the nonisothermal relaxation of Fe³⁺ and Cr⁺ (Fig. 2, a) shows that in the temperature interval 100–160°K, an electron delocalisation process appears. In the temperature interval 160–260° we could ascertain a hole delocalisation process. Our data also show that the excited absorption band at 1150 nm has an electronic nature.