

М.Ф. Буланий, О.В. Коваленко, О.С. Морозов, О.В. Хмеленко

## РОЗКЛАДЕННЯ СПЕКТРУ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ ZnS:Cu ПРИ ОДНОЧАСНІЙ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКУ

*Анотація.* Приведені результати розкладення досліджених спектрів фотолюмінесценції ZnS:Cu при обробленні кристалу ультразвуком (УЗ). Дія ультразвуку на кристал ZnS:Cu приводить до зростання складових спектрів ФЛ за рахунок перебудови точкових дефектів структури кристалу і зміни електричних полів від дислокацій, які відбуваються під впливом коливань додаткових механічних полів.

*Ключові слова:* фотолюмінесценція (ФЛ), ультразвукові коливання, мілкі рівні, кристалофосфори, монокристали, заборонена зона, домішки.

**Постановка проблеми.** Розкладення спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів ZnS:Cu під впливом ультразвуку чи без нього дає можливість одержати опосередковану інформацію про кількість мілких рівнів в забороненій зоні в залежності від розмаху ультразвукових коливань.

Відомо, що статична деформація впливає на спектри ФЛ кристалів ZnS:Cu. При залишкової деформації від 0 до 2 % відбувається збільшення інтенсивності ФЛ досліджуваного кристала. Відомо, що це пов'язано з рухом дислокацій. При статичній деформації важко отримати плавну криву змінювання спектру, зміна спектру ФЛ стрибкоподібна.

При прикладенні ультразвукових коливань до кристалу також відбувається рух дислокацій. Тому слід чекати, що інтенсивність світіння кристалів за умов УЗ зростатиме. При акустолюмінесценції відбувається плавна зміна спектру ФЛ.

В роботі були одержані експериментальні спектри ФЛ кристалів ZnS:Cu. Спектри були розкладені на елементарні смуги. Показано, що при дії УЗ змінюється тільки їх інтенсивності, а напівширини, положення максимумів остаються незмінними.

Спектри ФЛ досліджуваного кристалу складаються з елементарних смуг. Різні автори розкладають спектри на різне число смуг. Раніше було відомо, що під впливом ультразвуку змінюється тільки інтенсивність

інтегрального спектру, але інформації не було, як при УЗ змінюються елементарні смуги .

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [1], що у сполуках, що складаються з елементів другої і шостої груп таблиці Менделєєва (напівпровідників  $A_2B_6$ ), дислокації мають електричні і механічні поля дальньої дії, які ефективно розсіюють носіїв струму. Це впливає на генераційно-рекомбінаційні процеси, які протікають в центрах ФЛ з глибокими рівнями.

Відомо, що в ультразвуковому діапазоні збуджуючих частот у сполуках сульфїду кадмію та цинку спостерігаються збудження зворотно-поступального руху дислокацій з перезарядкою, перебудуванням та генерацією дефектів.

Раніше було показано, що змінювання фізичних властивостей кристалів сульфїду цинку, яке спостерігається при їх деформаціях в ділянці малих величин (до 3 %), пов'язані зі зміною електричної активності дислокацій у процесі їх переміщення.

**Мета дослідження.** Звертаємо увагу, що у зв'язку з тим, що на використовуваних деформаційних машинах важко здійснити залишкову деформацію кристалів на величинах, менших ніж 0.2 - 0.3 %, експериментальні дані про процеси на самих початкових стадіях деформування, тобто при старті дислокацій з початкових положень, звичайно відсутні. У той же час, саме такі малі деформації отримують різноманітні прилади під час своєї роботи. Так, наприклад, такі деформації можуть бути обумовлені змінами в робочій температурі, у величинах електричних полів, струмів, тощо. У даній роботі, як індикатор процесів, що супроводжуються стартом дислокацій у кристалах сульфїду цинку, використовувалась зміна їх люмінесцентних властивостей [2].

**Викладення основного матеріалу дослідження.** Досліджуються монокристали сульфїду цинку вирощені з розплаву по методу Брїджмена під тиском інертного газу. Концентрація міді в зразках становить  $10^{-3}$  ваг. %. Для створення знакозмінних механічних навантажень до зразка прикладаються УЗ. Коливання збуджуються в керамічному п'єзоперетворювачі із цирконат - титанату свинцю на резонансній частоті перетворювача, що становила  $\sim 1$  МГц. Збуджені коливання за допомогою алюмінієвого концентратора передаються до зразка. Конструкція концентратора дозволяє прикладати ультразвук до зразка при проведенні оптичних вимірів. ФЛ збуджується за допомогою лазера ЛГИ - 505 або ксенонової лампи ДКсШ-1000. Система реєстрації спектрів люмінесценції складається з монохроматора МДР-12 і ФЭУ-136, що працює в

режимі рахунку фотонів. На рис.1 показаний спектр ФЛ кристалу ZnS:Cu та його зміна після прикладення УЗ коливачь.

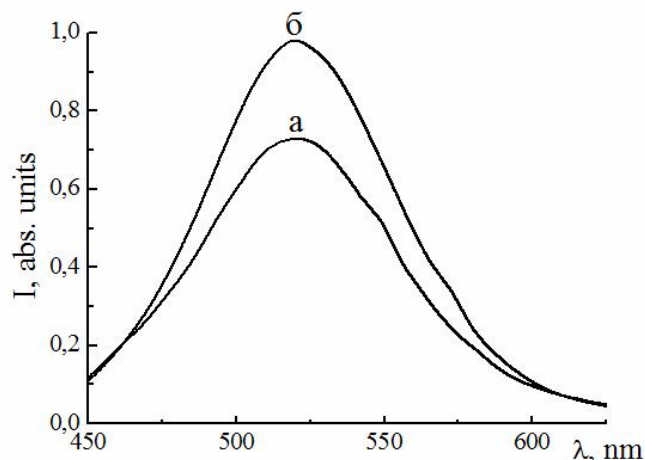


Рисунок 1 - Спектр ФЛ кристалу ZnS:Cu ( $C_{Cu}=10^{-3}$  ваг. %) до (а) та після (б) УЗ обробки. Її тривалість – 90 хв

Спостережувані зміни спектру ФЛ пояснюються процесами, пов'язаними з рухом дислокацій, викликаних механічними коливаннями УЗ в кристалах. Відомо, що дислокації в кристалах сульфїду цинку мають електричний заряд. У початковому стані негативний електричний заряд дислокацій компенсується позитивною хмарою іонізованих домішок і дефектів, розташованих навколо дислокацій. При стимульованому хвилями УЗ виході дислокацій із цих областей радіус їх ридівських циліндрів збільшується, так що більша частка об'єму кристала виявляється у зоні дії сильних електричних полів. Дослідження ФЛ кристалів ZnS після УЗ обробки показали, що в них зостається характерна для кристалів смуга випромінювання з  $\lambda_{max} = 525$  нм. Вплив УЗ приводить до зростання інтенсивності ФЛ, при цьому спектральне положення смуги випромінювання не змінюється (рис. 1).

Відомо, що в кристалах ZnS, при дії на них УЗ коливачь, спостерігається рух дислокацій, а при зустрічі з дефектами може змінюватися їх зарядовий стан. Це може привести до змін у спектрах ФЛ. Нижче приведені результати впливу УЗ на складові смуги спектру ФЛ у кристалах ZnS:Cu при кімнатних температурах.

Нами було встановлено, що широка смуга ФЛ з  $\lambda_{max} = 525$  нм в кристалах неелементарна. На рис. 2 наведені спектри ФЛ розкладені на елементарні смуги до і після УЗ обробки. Порівняння інтенсивностей елементарних смуг ФЛ,

приведених на рис 2,а та 2,б, свідчить про те, що інтенсивність елементарних смуг люмінесценції залежить від розмаху ультразвукових коливань.

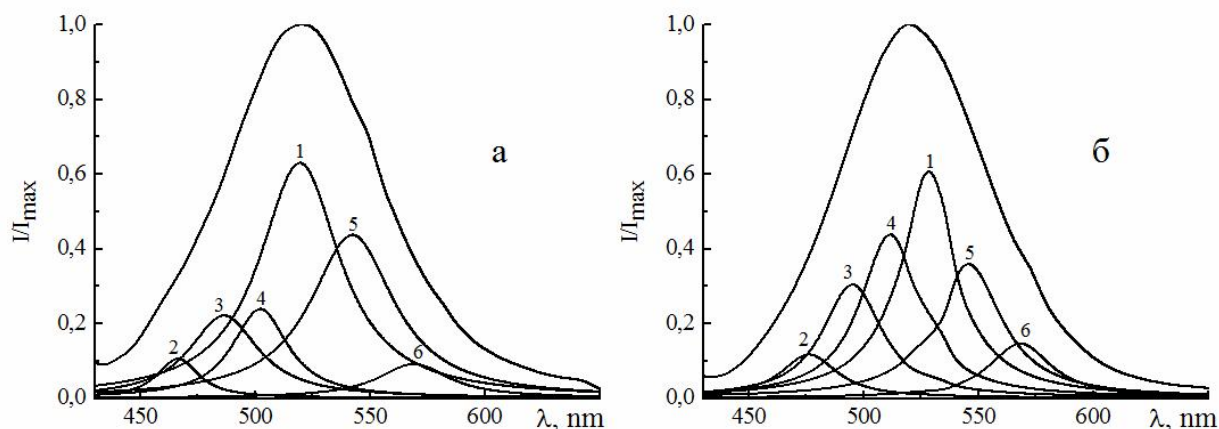


Рисунок 2 - Спектр ФЛ монокристалу ZnS:10<sup>-3</sup> Cu, розкладений на елементарні смуги до УЗ обробки (а) та після (б)

Наявність спектральних зрушень смуги ФЛ з  $\lambda_m \sim 520$  нм ( $h\nu \sim 2,38$  eВ) в самоактивованих кристалах ZnS при УЗ обробці пов'язана зі зміною міжатомної відстані  $r_m$  між донорами та акцепторами. Саме механічна деформація приводить до руху дислокацій. При їх взаємодії з полем УЗ коливань відбувається збудження (іонізація) атомів домішки з наступними випромінювальними переходами. Сильний заряд дислокацій обумовлений великою часткою іонної складової у хімічному зв'язку між атомами Zn і S.

З теоретичної точки зору цей процес можна пояснити за допомогою явища тунелювання електронів домішкових центрів світіння в електричному полі рухомих дислокацій, що виникають при деформації кристала. Відома електрична модель, згідно з якою дислокація, як лінійний дефект кристалічної ґратки, може бути представлена у вигляді циліндра просторового заряду з центральним ядром, заповненим електронами.

При пластичній деформації крайові дислокації зрушуються з місця і починають переміщатися в середину об'єму кристала, в якому приблизно рівномірно розподілені центри світіння.

У міру наближення дислокації до центра світіння, він переміщається на більш високий енергетичний рівень. Як тільки відбудеться зближення та перекриття основних електронних рівнів з рівнями центрів світіння або із зоною провідності, суттєво починають діяти процеси тунелювання електронів із зайнятих рівнів на вільні і в зону провідності.

Так як швидкість тунелювання електрона велика в порівнянні зі швидкістю руху дислокації, то можна вважати, що в момент тунелювання центр світіння віддалений від ядра дислокації на фіксовану відстань і тунелювання відбувається в постійному електричному полі.

Кожній компоненті широких смуг блакитного, зеленого і червоного кольорів випромінювання ФЛ може відповідати свій люмінесцентний центр, а її інтенсивність залежатиме від умов збудження. Перевірка цього припущення була виконана за допомогою розкладення спектрів ФЛ монокристалів ZnS:Cu на елементарні полоси методом Алєнцева-Фока. Розкладення спектрів, одержаних при температурі 300 К, було виконане для декількох зразків, що відрізняються складом домішок. Результати аналізу показали, що як блакитна, так зелена і червона смуги складаються з декількох компонентів [3].

Таблиця 1

Розкладення спектрів люмінесценції ZnS:Cu на елементарні смуги

№ смуги	$\lambda_{\text{смуги}}$ , нм	$\Delta\lambda_{\text{I}_{\text{max}} \text{ смуги}/2}$ , нм	I/I <sub>max</sub> до УЗ	I/I <sub>max</sub> після УЗ
1	466	70	0.23	0.2
2	486	39	0.37	0.39
3	502	30	0.35	0.37
4	520	34	0.5	0.5
5	542	42	0.4	0.42
6	580	42	0.08	0.09

В спектрах люмінесценції фосфорів сульфїду цинку в синій та зеленій областях спостерігаються широкі смуги. Дослідження показують, що люмінесценція цих смуг формується центрами світіння, які виникають на домішкових та власних дефектах різного типу або їх комплексів. Встановлено, що однією з домішок, яка приводить до випромінювання ZnS в цих областях, є мідь. Тому домішка міді часто використовується при створенні промислових люмінофорів для роботи в синій та зеленій областях спектру.

Результати розкладень спектрів на елементарні смуги наведені в таблиці 1. Спектри люмінесценції ZnS:Cu були розкладені на 6 елементарних смуг.

**Висновки.** Спостережувані зміни спектру ФЛ пояснюються процесами, пов'язаними з рухом дислокацій, викликаних механічними УЗ коливаннями в кристалах. Дислокації в кристалах сульфїду цинку мають електричний заряд. У початковому стані негативний електричний заряд дислокацій компенсується

позитивною хмарою іонізованих домішок і дефектів, розташованих навколо дислокацій. При стимульованому хвилями УЗ виході дислокацій із цих областей радіус їх ридівських циліндрів збільшується так що більша частка об'єму кристала виявляється у зоні дії сильних електричних полів. Дослідження ФЛ кристалів ZnS до і після обробки УЗ показали, що в них зберігається характерна для кристалів неелементарна смуга випромінювання з  $\lambda_{\max} = 525$  нм. Вплив УЗ приводить до зростання інтенсивності ФЛ, при цьому спектральне положення смуги випромінювання не змінюється.

В кристалах ZnS, при дії на них УЗ коливань, спостерігається рух дислокацій, а при зустрічі з дефектами може змінюватися їх зарядовий стан, що приведе до змін у спектрах ФЛ. Наведені результати розкладання спектрів ФЛ кристалів ZnS:Cu при кімнатній температурі на елементарні смуги (табл. 1).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Островский И.В. Акустолюминесценция и дефекты кристаллов / Островский И.В. – К.: Вища шк., 1993. – 233 с.
2. Тяпунина Н.А. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами / Тяпунина Н. А., Наими Е. К., Зиненкова Г. М. – М: МГУ, 1999. – 238 с.
3. Микитас А.Д. Вплив ультразвукових коливань на фотолюмінесценцію кристалів ZnS:Cu / А.Д. Микитас, М.Ф. Буланий, О.В. Коваленко, О.С. Морозов // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем : II Українська наук.-практ. конф., 22-24 лист. 2017 р. : Тези доп. - Дніпро, 2017. - С. 209 – 210.

#### REFERENCES

1. Ostrovskiy I.V. Akustolyuminescentsiya i defektyi kristallov / Ostrovskiy I. V. – К.: Vischa shk., 1993. – 233 s.
2. Tyapunina N.A. Deystvie ultrazvuka na kristallyi s defektami / Tyapunina N. A., Naimi E. K., Zinenkova G. M. – М: MGU, 1999. – 238 s.
3. Mykytas A.D. Vplyv ultrazvukovykh kolyvan na fotoluminescentsiiu krystaliv ZnS:Cu / A.D. Mykytas, M.F. Bulanyi, O.V. Kovalenko, O.S. Morozov // Perspektyvni napriamky suchasnoi elektroniky, informatsiinykh i kompiuternykh system : II Ukrainka nauk.-prakt. konf., 22-24 lyst. 2017 r. : Tezy dop. - Dnipro, 2017. - С. 209 – 210.