

ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМЫЙ ЭПР В КРИСТАЛЛАХ ZnS И ZnS : Mn

П. Г. Баранов, М. Ф. Буланый, В. А. Ветров, Н. Г. Романов

Впервые зарегистрированы сигналы ЭПР мелких акцепторов в кристаллах ZnS. Обнаружено влияние магнитной примеси на спектры ЭПР мелких доноров и акцепторов.

Оптически детектируемый ЭПР (ОД ЭПР) в кристаллах $A_{II}B_{VI}$ исследовался в ряде работ (см. обзор ¹). Однако до настоящего времени, насколько нам известно, не были обнаружены сигналы ЭПР мелких акцепторов, причем спектры ЭПР, зарегистрированные оптически в кристаллах ZnS и ZnSe ¹ были изучены ранее с использованием обычной методики ЭПР ²⁻⁵.

В настоящей работе обнаружены сигналы ЭПР мелких акцепторов в кристаллах ZnS. Наблюдалось смещение и уширение линий ЭПР мелких доноров и акцепторов в кристаллах с примесью марганца. Следует отметить, что методика оптического детектирования впервые позволила получить в кристаллах ZnS новые, не наблюдавшиеся ранее сигналы ЭПР.

Спектры ОД ЭПР регистрировались по интенсивности люминесценции кристаллов с использованием методики ОД ЭПР, аналогичной описанной в работах ^{6,7}. Возбуждение люминесценции осуществлялось в УФ области с использованием дейтериевой лампы и светофильтров.

На рис. 1 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные по изменению интенсивности люминесценции кристаллов ZnS : Al (максимум 470 нм) при модуляции СВЧ поля с частотой 460 Гц. Сигналы ОД ЭПР соответствуют увеличению интенсивности люминесценции в момент резонанса. Спектры, показанные кривыми 1 и 2, получены при возбуждении люминесценции в области 280 – 360 и 350 – 400 нм, соответственно. В приведенных на рис. 1 спектрах присутствуют известные сигналы ЭПР А-центров и мелких доноров ¹, а также не наблюдавшийся ранее изотропный сигнал в высоких полях, характеризующийся g -фактором $g = 0,93 + 0,01$. Этот сигнал не наблюдается при возбуждении люминесценции светом с длиной волны более 350 нм.

Детально сигналы ОД ЭПР в ZnS : Al показаны на рис. 2 (кривые 1 и 2). Кривая 2 соответствует спектру, зарегистрированному по интенсивности люминесценции при постоянном уровне СВЧ поля. При этом наблюдаются только сигналы А-центров и мелких доноров причем, форма линий заметно отличается от спектра 1: линии мелких доноров существенно сужаются, появляется противофазный сигнал. Кроме того наблюдалось тушение люминесценции в магнитном поле.

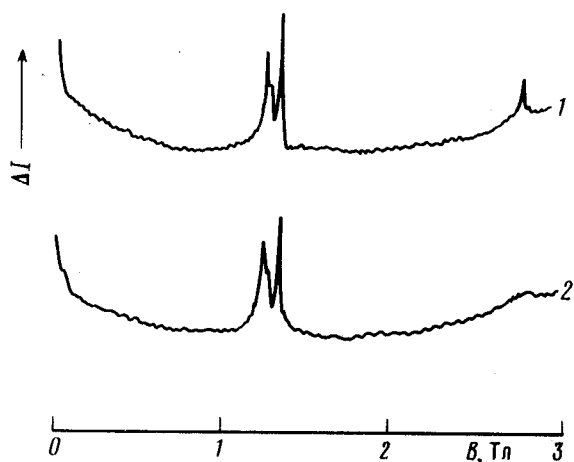


Рис.1. Спектры ОД ЭПР, зарегистрированные в кристаллах ZnS:Al по интенсивности люминесценции, возбуждаемой светом в области 280 – 360 нм (кривая 1) и 350 – 400 нм (кривая 2). Частота модуляции СВЧ поля в резонаторе 460 Гц, температура 2 К, частота СВЧ 35 ГГц, ориентация кристалла $B \parallel C$

Следующие экспериментальные результаты позволяют приписать новый сигнал ЭПР с g -фактором $g = 0,93$ мелким акцепторам.

1) Этот сигнал наблюдался как в номинально чистых кристаллах ZnS, так и в кристаллах с примесями Al, Sn, Mn.

2) Линия ОД ЭПР с $g = 0,93$ регистрируется только при возбуждении люминесценции светом с энергией квантов, близкой к ширине запрещенной зоны (3,9 эВ) и не наблюдается при возбуждении светом с энергией квантов меньше 3,54 эВ (рис.1).

3) Сигнал с $g = 0,93$, как и сигнал мелких доноров, изотропен, формы линий мелких акцепторов и мелких доноров близки. Усреднение анизотропии происходит из-за сильной делокализации орбиты акцептора.

4) Величина g -фактора $g = 0,93$ хорошо согласуется с оценкой g -фактора мелких акцепторов в ZnSe, сделанной на основании магнитооптических измерений в работе ⁵: $g = 0,4$. При оценке учитывалось, что из-за различия ширины запрещенных зон кристаллов ZnS и ZnSe g -факторы в ZnS должны быть существенно больше, чем в ZnSe. Так, g -факторы мелких доноров в ZnS и ZnSe равны 1,89 и 1,14 соответственно ¹.

5) Наблюдается большой сдвиг g -фактора по отношению к g -фактору свободных электронов, а также значительно более короткие времена спин-решеточной релаксации по сравнению с мелкими донорами, что может быть объяснено близостью валентной зоны. О коротких временах релаксации мелких акцепторов свидетельствует тот факт, что для регистрации их сигнала ЭПР необходимы высокий уровень СВЧ мощности в резонаторе (~ 500 мВт) и использование методики модуляции СВЧ мощности (см. рис.2). Следует отметить, что наблюдение сигнала ЭПР мелких акцепторов требует пересмотра существующих представлений о природе рекомбинационной люминесценции кристаллов ZnS.

В последнее время широко исследуются так называемые полумагнитные полупроводники ⁸. В настоящей работе изучалось влияние магнитной примеси (ионов Mn^{2+}) на спектры ОД ЭПР в кристалле ZnS. На рис.2 (кривая 3) приведен спектр ОД ЭПР кристаллов ZnS: Mn (концентрация марганца 10^{-4}), зарегистрированный при тех же условиях, что и спектр кристаллов ZnS: Al, показанный на рис.2 (кривая 1). В спектре люминесценции кристаллов ZnS: Mn присутствует интенсивная полоса с максимумом при 470 нм, связанная с донорно-акцепторной рекомбинацией, а также более слабая полоса, соответствующая излучению ионов Mn^{2+} (580 нм). Спектры ОД ЭПР регистрировались по интенсивности коротковолновой полосы.

Как видно из рис.2, в кристаллах ZnS: Mn наблюдается значительное уширение линий ОД ЭПР мелких доноров и мелких акцепторов, а также заметный сдвиг линий в область меньших магнитных полей. Такие изменения в спектрах вызваны взаимодействием неспаренных спинов с внутренними магнитными полями, создаваемыми марганцем. При концентрации мар-

ганца около 10^{-4} , как следует из наших экспериментов, внутренние магнитные поля на мелких донорах составляют примерно 0,02 Тл. Уширение линий ЭПР мелких доноров и мелких акцепторов свидетельствует о разбросе внутренних магнитных полей порядка 0,01 Тл.

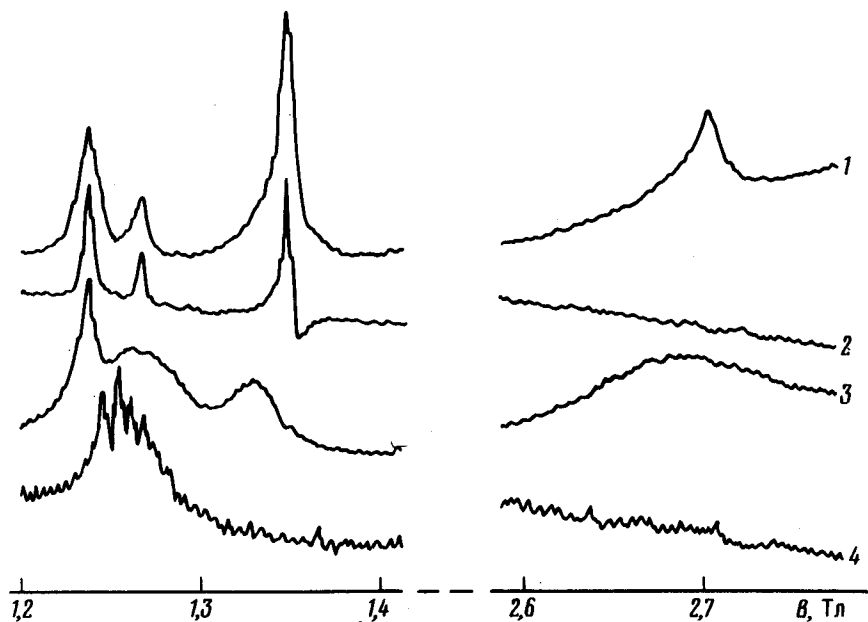


Рис.2. Сигналы ОД ЭПР кристаллов ZnS: Al (кривая 1 и 2) и ZnS: Mn (10^{-4} Mn) (кривые 3 и 4), зарегистрированные по интенсивности люминесценции, возбуждаемой в области 280 – 360 нм. Частота модуляции СВЧ поля 460 Гц (кривая 1 и 3) и без модуляции (кривые 2 и 4). Остальные условия те же, что и на рис.1

При увеличении концентрации марганца до 10^{-3} уширение линий приводит к исчезновению сигналов ОД ЭПР мелких доноров и акцепторов. При этом в спектре, регистрируемом по интенсивности полной люминесценции в видимой области, наблюдается широкая линия ($\sim 0,2$ Тл), соответствующая уменьшению люминесценции, а также наложенный на эту линию сигнал противоположного знака, расположенный в области $g = 2$.

В спектрах ОД ЭПР кристаллов ZnS: Mn (10^{-4}) были также получены сигналы, соответствующие спектру ЭПР ионов Mn^{2+} (рис.2, кривые 3 и 4), т.е. было обнаружено влияние спинового состояния ионов Mn^{2+} на интенсивность рекомбинационных процессов в кристалле. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен изменением степени поляризации рекомбинирующих донорных и акцепторных центров вследствие кросс-релаксации.

Литература

1. Cavennet B.C. Advances in Phys., 1981, 30, 475.
2. Schneider J., Dischler B., Rauber A. J. Phys. Chem. Solids, 1968, 29, 451.
3. Schneider J. II – VI Semiconducting Compounds, ed. Thomas D.G. (New-York: Benjamin), p 40, 1967.
4. Watts R.K. J. Mater. Sci., 1973, 8, 1201.
5. Cavennet B.C., Hagston W.E. Solid State Comm., 1975, 16, 1235.
6. Баранов П.Г., Вещунов Ю.П., Житников Р.А., Романов Н.Г., Шретер Ю.Г. Письма в ЖЭТФ, 1977, 26, 369.
7. Баранов П.Г., Ветров В.А., Романов Н.Г. ФТТ, 1983, 25, 1364.
8. Рябченко С.М. Изв. АН СССР, сер. физическая, 1982, 46, 526.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 октября 1983 г.