

PACS: 61.72.-y, 73.61.Ga

Я.М. Кривошеев, А.Г. Петренко

## ИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 34055, Украина

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2003 года

*Методом низкоэнергетического ионного легирования исследованы процессы преобразования в люминофоре  $ZnS(Cu)$ , проведен анализ произошедших изменений в спектрах отражения, поглощения, термостимулированной люминесценции (ТСЛ), фотолюминесценции (ФЛ).*

Ионное легирование уже давно вышло за рамки лабораторных исследований и широко используется в промышленных разработках, хотя изучение радиационных эффектов нельзя считать завершенным [1]. Основные результаты по исследованию и применению ионного внедрения изложены в большом количестве обзорных работ и монографий [2]. Учитывая бурное развитие высоких технологий и необходимость экономии материалов в общемировом масштабе, есть все основания полагать, что и в дальнейшем применение ионно-лучевых технологий к полупроводниковым и диэлектрическим соединениям, а также их твердым растворам будет непрерывно расширяться по мере совершенствования технологий получения и создания новых перспективных соединений. Ионное легирование позволяет в известной мере обойти эффект самокомпенсации, возникающий при легировании многих широкозонных соединений и приводящий к появлению только одного типа проводимости.

Специфика дефектообразования в сложных веществах обусловлена наличием регулярно расположенных атомов различных элементов, имеющих разные массу и энергию связи в решетке. Такие отличия могут приводить к различным скоростям распыления и к декомпозиции вещества в пиках смещения. Длительная ионная бомбардировка способствует аморфизации приповерхностных слоев кристаллов. В случае внедрения тяжелых ионов зародыши аморфной фазы возникают в каждом пике смещения. Если же бомбардировка ведется относительно легкими частицами, наиболее вероятными представляются переход в аморфное состояние при достижении критиче-

ской концентрации отдельных дефектов и образование аморфных зародышей в результате вторичных процессов.

Большинство работ выполнено при ионном легировании кристалла его компонентами. Исследований же мягкого способа возбуждения (низкоэнергетичными ионными) не достаточно, остается много вопросов относительно механизмов перестройки дефектной структуры и эффектов маскировки реакций с участием внедренных радиационных дефектов, отличных от биографических, ранее введенных.

Целью настоящей работы является изучение механизмов преобразования кристаллической структуры исследуемых образцов ионами  $\text{He}^+$  низких энергий и проведение соответствующих модельных расчетов.

### Методика исследований

Оптико-люминесцентные свойства  $\text{ZnO-ZnS}\langle\text{Cu}\rangle$  исследовали методом ТСЛ, полученные данные сравнивали с результатами по ФЛ, со спектрами отражения, которые фиксировали установкой, собранной на базе спектрофотометра СФ-4 с приставкой зеркального отражения ПЗО-1. Измерения спектров отражения, нормированных к спектральной чувствительности установки, проводили относительно  $\text{BeO}$  (эталон). Спектры отражения и дефектную структуру систем  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}\langle\text{Cu}\rangle$ ,  $\text{ZnO-ZnS}\langle\text{Cu}\rangle$  рассчитывали на основе теоретической модели, развитой в более ранних работах [3–5] с применением ряда обобщающих предположений относительно контролируемой вариации стехиометрического состава образцов низкоэнергетичным ионным внедрением. Ионное облучение осуществляли ионами  $\text{He}^+$  со средней энергией 4 keV и плотностью тока пучка  $j = 21 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . После облучения снова проводили соответствующие измерения и делали выводы о характере произошедших изменений.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Возможность управляемого изменения дефектного состава и инверсии типа проводимости в широкозонных полупроводниках  $\text{A}^2\text{B}^6$  анонсировалась многими авторами и в большом количестве работ [напр., 6,7]. Примесные центры в широкозонных полупроводниках, изменяющие свое геометрическое строение вследствие различных воздействий, привлекают к себе значительное внимание в связи с проблемой создания  $p$ - $n$ -переходов. Формирование последних сталкивается с большими сложностями из-за характерной для этих соединений самокомпенсации образцов. Было установлено, что существует два «базовых» типа реконструкции: понижение тетраэдрической симметрии до тригональной  $C_{3V}$  или орторомбической  $C_{2V}$ .

Рис. 1 демонстрирует спектр ионолюминесценции образца  $\text{ZnS}\langle\text{Cu}\rangle$ , облученного ионами гелия с энергией  $E = 3.5 \text{ keV}$  и плотностью тока пучка  $j = 5 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Характерная дуплетная структура пика максимальной интенсивности говорит о необходимости более тщательного анализа, который выпол-

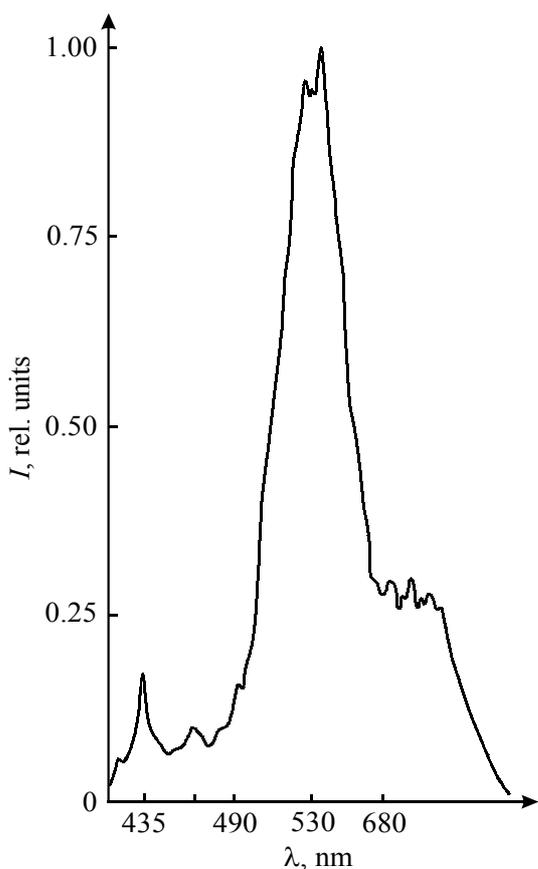


Рис. 1. Спектр ионолюминесценции образца ZnS⟨Cu⟩

ним с помощью методики, использованной в [8]. Введем в рассмотрение величину  $\varepsilon = E/E_g$  (где  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны полупроводника, для ZnS⟨Cu⟩ примем  $E_g = 3.9$  eV [9]) и построим график зависимости  $\varepsilon^2 = f(\delta)$  (где  $\delta$  – ширина полосы излучения на полувысоте). Полученная зависимость позволяет определить соответствующую величину  $\text{tg}\alpha = \delta_\alpha = 2$  eV. Следовательно, минимальное расстояние между компонентами наблюдаемой дуплетной структуры составит 1 eV [8]. Сравнение с результатами по фото- и рентгенолюминесценции (РЛ) позволяет однозначно интерпретировать пик максимальной интенсивности на рис. 1 как следствие реакции, за которую ответствен ассоциат  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{Cl}_\text{S}^\bullet$ . Реакция между дефектами в данном случае протекает по такой схеме:



в результате чего излучается квант света с длиной волны  $\lambda = 530$  nm.

Интерпретируем остальные пики. Сравнение с данными по ФЛ, полученными нами в настоящей работе и ранее [9], позволяет сделать выводы:

- за полосу  $\lambda = 435$  nm ( $E = 2.85$  eV) ответственна вакансия цинка  $V_{\text{Zn}}$  (причем следует отметить, что данная полоса слабо проявляется в спектре ФЛ);
- за полосу  $\lambda = 460$  nm ( $E = 2.70$  eV) – однократно ионизированная вакансия серы  $V_{\text{S}}$ .

Анализ спектров отражения (рис. 2), которые соответствуют облученному и необлученному образцам, и их сравнение со спектрами ФЛ позволяют сделать вывод о том, что внедряющиеся ионы приводят к значительному увеличению излучательных способностей в диапазоне 610–680 nm и соответствующей ионной коррекции стехиометрического состава.

Кроме того, был проведен модельный расчет спектра отражения сульфида цинка, легированного медью, причем в качестве модели образца использована математическая модель шероховатой поверхности в виде совокупности случайно ориентированных микроплощадок с гауссовой функцией их распределения по высоте [10]:

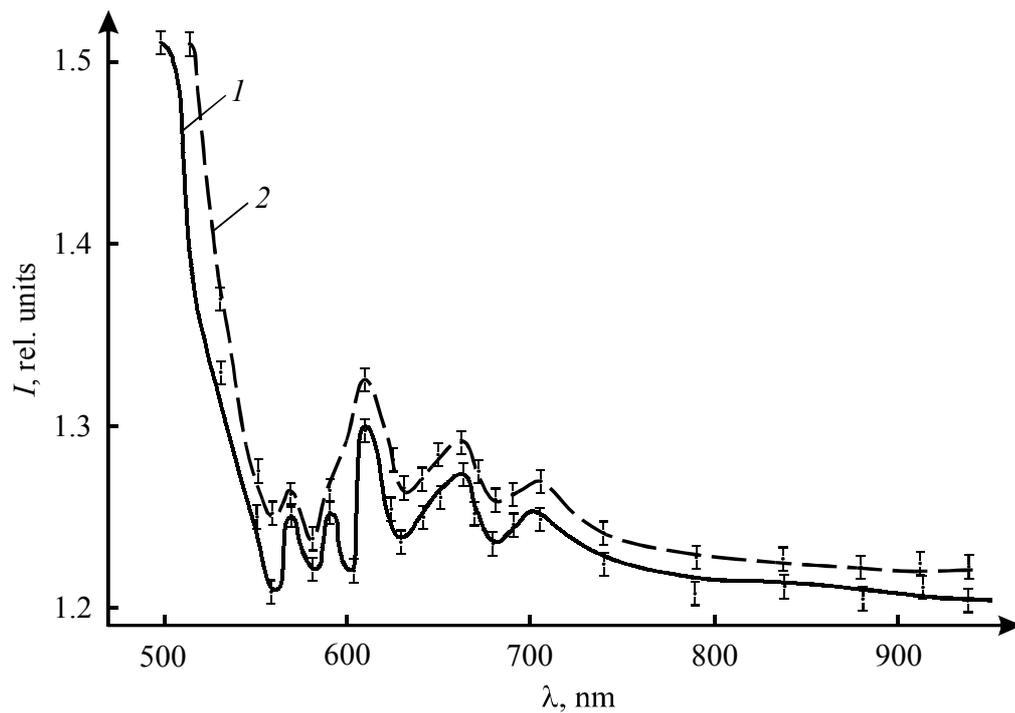


Рис. 2. Спектр отражения ZnS<Cu> до (1) и после (2) облучения

$$R(\theta_1) = R_0(\theta_1) \exp\left(\frac{16\pi^2\sigma^2}{\lambda^2} \cos^2 \theta_1\right), \quad (2)$$

где  $R_0$  – коэффициент отражения от идеальной поверхности,  $\theta_1$  – угол падения излучения,  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение.

Результаты расчета продемонстрировали хорошее согласие с экспериментально полученными зависимостями. Значительное (более 15%) увеличение излучательной способности в указанном спектральном интервале говорит об образованном ионами He канале излучательной рекомбинации (накопление ассоциатов типа  $V_{Zn}''Cl_S^\bullet$  за счет разрыва валентных связей и выбивания ионов цинка в междоузлия).

Дадим некоторые рекомендации в отношении увеличения излучательной способности облученного ZnS<Cu> в интервале длин волн 610–800 nm. На наш взгляд, для решения подобной задачи целесообразно введение в облученный образец селена, что приведет к формированию нестехиометрического селенида меди  $Cu_{2-\delta}Se$  в виде твердого раствора в кристаллической матрице основного компонента.  $Cu_{2-\delta}Se$  является полупроводником со смешанной ионно-электронной электропроводностью [11]. Электронная составляющая тока в нем контролируется нестехиометрическими вакансиями меди, выступающими в роли акцепторов. В то же время ионный ток определяется высокоподвижными катионами меди. При повышении концентрации вакансий кислорода можно добиться увеличения интенсивности полосы 620 nm

(природа которой объяснена в [8]), что соответствует образованию системы ZnS(Cu)–ZnO. Причем можно ожидать, что диффузия кислорода из газовой фазы будет облегчена за счет новых каналов диссипации энергии, образованных вследствие облучения и очаговой металлизации, которая визуальна наблюдалась в облученных образцах. Это происходило вследствие накопления металлического цинка в приповерхностном слое, инициированном облучением.

### Выводы

1. Экспериментально изученные спектры отражения ZnS(Cu), их сопоставление с ранее проведенными исследованиями по ТСЛ позволили определить место ионного легирования в технологических процессах получения новых люминофоров.

2. Сделаны обоснованные предположения в отношении формирования твердых растворов на основе ZnS(Cu), что позволит частично исключить из производственного процесса стадию отжига или, по крайней мере, значительно снизить ее температуру.

1. В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин, ФТП **37**, 557 (2003).
2. В.С. Вавилов, В.М. Гусева, Легирование полупроводников ионным внедрением, Мир, Москва (1971).
3. С.В. Norris, С.Е. Barnes, W. Beezhold, J. Appl. Phys. **44**, 3209 (1973).
4. G.D. Mahan, J. Appl. Phys. **54**, 3825 (1983).
5. Н.В. Сунцов, А.Г. Милославский, Точечные дефекты и качество полупроводниковых соединений, Вища школа, Киев–Донецк (1980).
6. Л.С. Смирнов, Физические процессы в облученных полупроводниках, Наука, Новосибирск (1977).
7. Д.Е. Оношко, А.И. Рыскин, ФТТ **38**, 689 (1996).
8. Я.М. Кривошеев, А.Г. Петренко, А.И. Бажин, ФТВД **13**, № 2, 39 (2003).
9. А.Г. Милославский, Н.В. Сунцов, ФТВД **7**, № 2, 94 (1997).
10. С.Г. Гуминецкий, В.Г. Житарюк, ЖПС **48**, 302 (1988).
11. Б. Венгалис, К. Валацка, Н. Шикторов, А. Юкна, ФТТ **30**, 1999 (1988).

Y.M. Krivosheyev, A.G. Petrenko

### ION IMPLANTATION AS A WAY OF CONTROLLING OPTICAL PROPERTIES OF SOME PHOSPHORS

The method of low-energy ion implantation has been used to investigate processes of transformation in phosphor ZnS(Cu), changes in spectra of reflection, absorption, thermally stimulated luminescence (TSL), photoluminescence (PL) have been analysed.

**Fig. 1.** Ionoluminescence spectrum for ZnS(Cu)

**Fig. 2.** Reflection spectrum for ZnS(Cu) before (1) and after (2) irradiation