

ФОТОЛИМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ НЕОНА ЧЕРЕЗ СЕРЕБРЯНУЮ ПЛЕНКУ

Ю. В. Бочков, А. Н. Георгобидани, В. И. Демин, З. П. Илджина

УДК 537.312.5; 535.37

В результате исследования фотолиминесценции, эффекта Холла, температурной зависимости проводимости, а также при помощи Оже-спектроскопии показана возможность легирования монокристаллов сульфида цинка атомами отдачи серебра.

Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных методов управления стехиометрией и легирования широкозонных полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  /1/. Большой интерес представляет имплантация тяжелых ионов ( $Ag^+$ ,  $Au^+$ ) в целях введения акцепторной примеси. В то же время, большинство ускорителей ионов обеспечивают легирование только ионами газов. В настоящей работе сделана попытка осуществить не прямое легирование сульфида цинка серебром — легирование атомами отдачи.

Для исследований использовались высокоомные ( $\rho \sim 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) монокристаллы  $ZnS$ . На верхнюю грань образцов в вакууме ( $P_{\text{ост.}} \sim 10^{-5}$  мм рт.ст.) напылялась пленка серебра толщиной  $\sim 150 \text{ \AA}$ , через которую в дальнейшем проводилось ионное легирование неона. Дозы облучения составляли  $10^{14}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{16}$ ,  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; энергия ионов — 310 кэВ, плотность ионного тока  $1,5 \text{ мкА/см}^2$ . После имплантации образцы отжигались в порошке  $ZnS$  в течение 30 минут. Использовались две температуры отжига — 410 и 650 °С. В ходе отжига пленка серебра от поверхности образцов отделялась.

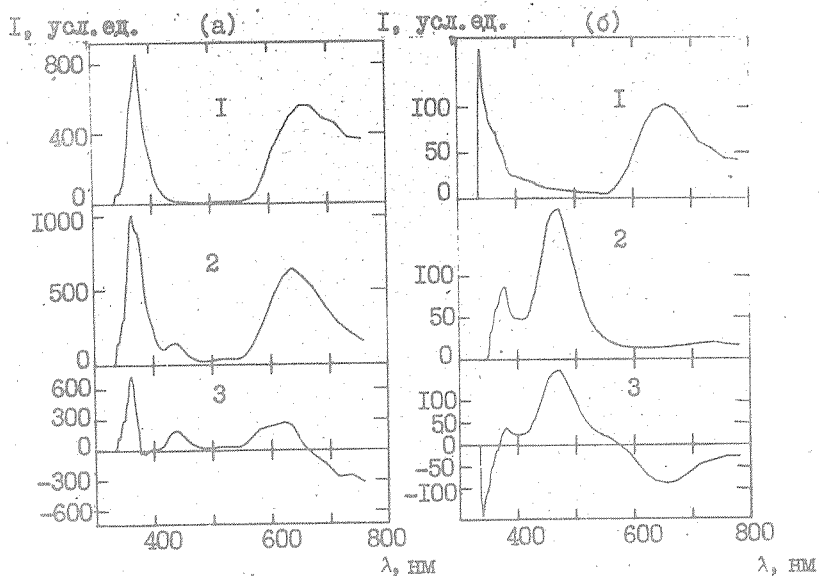
Фотолиминесценция (ФЛ) полученных образцов возбуждалась ртутной линией 313 нм. Спектры регистрировались при комнатной

температуре и при температуре жидкого азота (80 К). Большая величина коэффициента поглощения в ZnS для света с  $\lambda = 313$  нм исключает возможность сквозного возбуждения кристалла. ФЛ легированных и нелегированных сторон образцов измерялась в единицах, пропорциональных числам излученных квантов. Интегральная интенсивность ФЛ облученной стороны была значительно слабее, чем необлученной, и поэтому для анализа изменений, происходящих в спектрах, была использована дополнительная математическая обработка спектров на ЭВМ. Спектр облученной стороны множился на коэффициент, равный отношению интегралов спектров ФЛ нелегированной и легированной сторон кристаллов, вычисленных в интервале энергий квантов 1,50 - 3,84 эВ. После этого из спектра легированной стороны вычитался спектр нелегированной стороны. Такая дополнительная обработка позволяла явно установить возникновение новых полос ФЛ. Более подробно см. /2/.

В случае отжига при 650 °С в спектрах легированных слоев, измеренных при комнатной температуре, возникает единственная полоса с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, характерная для серебра на месте пика в решетке ZnS /3/. Отметим, что нелегированные стороны кристаллов не обладали заметной фотолуминесценцией при  $T = 300$  К. Полоса с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм возникает также и в случае измерения спектров при температуре жидкого азота. В обоих случаях эта полоса наблюдается при всех дозах легирования, и ее интенсивность имеет тенденцию к увеличению с ростом дозы в указанном интервале. Помимо этого в спектрах кристаллов, облученных наибольшими дозами ( $10^{16}$  и  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>), снятых при  $T = 80$  К, появляются полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 600$  нм и  $\lambda_{\text{max}} \sim 380$  нм, также свойственные /3/ серебру (см. рис. 1а). В ряде случаев наблюдалось увеличение интенсивности ультрафиолетовой люминесценции в 5 - 10 раз.

В спектрах образцов, отожженных при 410 С, полоса 440 нм отсутствует (см. рис. 1б). В этом случае легирование неосом через серебряную пленку приводит к появлению полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  нм, которая связана с  $\sqrt{V_{\text{Zn}}}$  /4/. Отсутствие полосы 440 нм может быть объяснено недостаточным отжигом радиационных дефектов.

Данные по ФЛ подтверждаются исследованиями Оже-спектров. На рис. 2 представлен профиль распределения атомов серебра по глубине, построенный в результате этих измерений. Как видно из рисунка, концентрация атомов серебра резко падает с глубиной и толщина слоя, активированного серебром, составляет  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Приближенный расчет показывает, что на 100 атомов неона приходится внедрение одного атома серебра.



Р и с. 1. Спектры ФЛ образцов  $\text{ZnS}$ , измеренные при температуре жидкого азота.

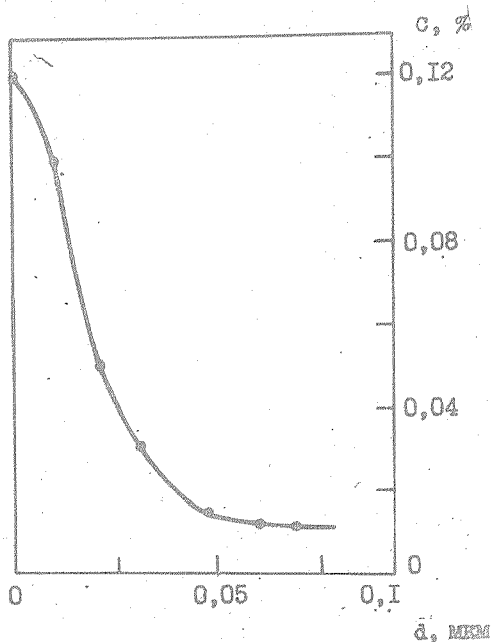
а) Отжиг при  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , доза облучения  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

1 - спектр ФЛ легированных сторон кристаллов  $\text{ZnS}$ ; 2 - спектр ФЛ нелегированных сторон кристаллов  $\text{ZnS}$ ; 3 - разность спектров 1 и 2.

б) Отжиг при  $T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ , доза облучения  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

1 - спектр ФЛ легированных сторон кристаллов  $\text{ZnS}$ ; 2 - спектр ФЛ нелегированных сторон кристаллов  $\text{ZnS}$ ; 3 - разность спектров 1 и 2

Таким образом, приведенные данные говорят о том, что при легировании ZnS ионами  $Ne^+$  через серебряную пленку происходит внедрение атомов отдачи в кристаллическую решетку с образованием центров люминесценции, а также, по-видимому, идет процесс радиационно-ускоренной диффузии серебра из пленки в кристалл. Последнее предположение подтверждается тем, что в спектрах ФЛ образцов ZnS, на которые была напылена пленка серебра и проведен отжиг при  $650^\circ C$  (но не облученных неоном), возникает полоса 440 нм. Однако концентрация атомов серебра в слое в этом случае значительно ниже.

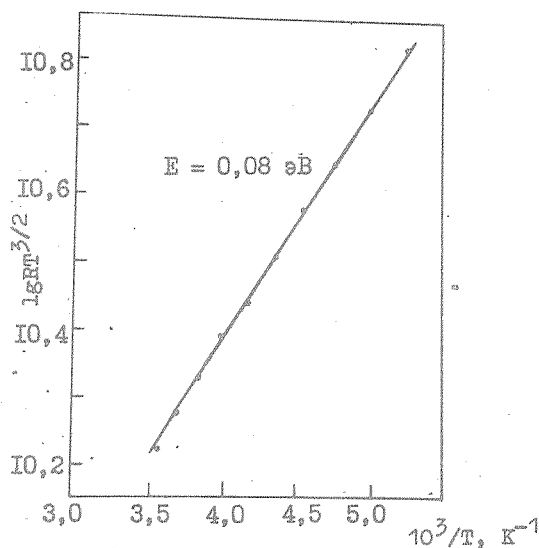


Р и с. 2. Профиль распределения атомов серебра по глубине в образце ZnS, легированном  $Ne^+$  через пленку серебра. Доза

$10^{16} \text{ см}^{-2}$ , отжиг при  $T = 650^\circ C$

Для измерения электрических характеристик слоев ZnS, легированных по указанной методике, использовались напыленные золотые контакты с линейной (в диапазоне напряжений от -40 до 40 В) вольтамперной характеристикой. Электропроводность кристаллов после обработки существенно возростала. Сопротивление образцов резко уменьшается с дозой легирования. По оценкам удельное сопротивление слоев (доза  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) не превосходит  $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Измерения эффекта Холла показали, что слои имеют n-тип проводимости, а по температурной зависимости проводимости (рис. 3) определена энергия активации донорного уровня, которая оказалась равной  $0,06 \pm 0,01 \text{ эВ}$ .

Приведенные результаты можно объяснить следующим образом. При облучении неоном основная часть ионов проходит через пленку



Р и с. 3. Зависимость проводимости от температуры для слоя ZnS, облученного неоном через пленку серебра

серебра практически без потери энергии (пролет неона в серебре при энергии ионов 310 кэВ составляет приблизительно 2200 Å /5/) и образует в решетке ZnS френкелевские пары:  $V_{Zn}$  и  $Zn_i$  /4/. Часть вакансий цинка заполняется атомами серебра с образованием соответствующих центров ФЛ (полоса 440 нм), кроме того, атомы серебра попадают и в междоузлия (полоса 600 нм /3/). Междоузельное серебро будет не скомпенсировано и может обеспечить наблюдаемую проводимость n-типа. Наряду с этим существенное различие в глубинах залегания уровней, обусловленных  $V_{Zn}$  и  $Zn_i$ , будет способствовать получению проводимости n-типа.

В заключение отметим, что при ионной имплантации неона через пленку золота, нанесенную на монокристаллы ZnS, в спектрах ФЛ возникает полоса с  $\lambda_{max} \sim 520$  нм, характерная для золота в решетке сульфида цинка /6/. Таким образом, указанная методика может быть использована и для активации сульфида цинка золотом.

Поступила в редакцию  
20 ноября 1980 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. A. N. Georgobiani, M. B. Kotljarevsky, Ion Implantation of Zinc Sulphide. Proc. 1-st Confer. Ion Beam Modification of Materials, Budapest, 1978, v. 1, p. 55-64.
2. Ю. В. Бочков, В. И. Демин, Л. С. Лепнев, В. Ф. Туницкая, ЖПС, 33, 1040 (1980).
3. А. М. Гурвич, Успехи химии, 35, 1495 (1966).
4. Ю. В. Бочков, З. П. Ильхина, Л. С. Лепнев, В. Ф. Туницкая, ЖПС, 30, 263 (1979).
5. М. А. Кумахов и др. Проективные пробеги и разбросы пробегов для 1240 комбинаций ион - мишень в интервале энергий 20 кэВ  $\leq E \leq$  1000 кэВ. М., МГУ, 1974 г., с. 278.
6. M. Avinor, J. Electrochem. Soc., 107, 608 (1960).