

ФОТО- И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

А. Н. Георгобзани, В. Б. Гутан, М. Б. Котляревский,
В. Н. Михаленко, Ю. В. Швецов, О. С. Лудзши

УДК 621.315.592

Показано, что появляющиеся в ZnS-Ag полосы ~ 445 нм и ~ 520 нм люминесценции являются собственно-дефектными, и, в зависимости от условий равновесия сосуществующих фаз, в процессе легирования происходит перераспределение концентраций и зарядовых состояний собственных дефектов, ответственных за эти полосы.

Проблема идентификации полос люминесценции в ZnS, легированном серебром, рассматривалась в целом ряде работ /1-4/. Большинство экспериментальных работ выполнено на порошках, а легирование проводилось прокалкой шихты в солях серебра с одновременным введением коактиватора (Cl, Al). В легированных образцах всегда появляется основная полоса ~ 445 нм. Эта полоса объяснялась в рамках теории донорно-акцепторных пар /5,6/, а ранее в рамках модели Шена - Клазенса и Ламбе - Клика. Теория изолированного "серебряного" центра свечения развита в /3/.

В соответствии с этой моделью поглощение света и возбуждение люминесценции происходит при электронных переходах из основного состояния в конфигурации $d^{10}s^1$ в возбужденное состояние d^9s^2 атомов Ag.

Недостатком работ, посвященных этой проблеме, является отсутствие контроля количества серебра, растворенного в решетке, и недостаточный учет влияния препаративных условий на состав и структуру примесных и собственно-дефектных центров. Нерешенными остаются следующие важные вопросы:

I. Трудно оценить общее количество введенного серебра,

особенно в случае легирования монокристаллов. Данные по коэффициентам диффузии серебра неоднозначны. Дело в том, что они определяются составом установившихся (равновесных) фаз в системе ZnS - фаза лигатуры, содержащая Ag, а, следовательно, и составом собственных дефектов в ZnS, равновесном при данных условиях легирования. Состав установившихся фаз резко зависит от температуры и количественного соотношения первичных фаз. Одна из немногих качественных попыток учесть эти факторы была сделана в /7/ для CdS. Но даже в последующих экспериментальных работах по диффузии и растворимости эти факторы однозначно не фиксировались.

2. При идентификации примесных ("серебряных") полос люминесценции необходимо отделять их от обусловленных собственными дефектами, состав которых, как указано выше, может сильно меняться в процессе легирования.

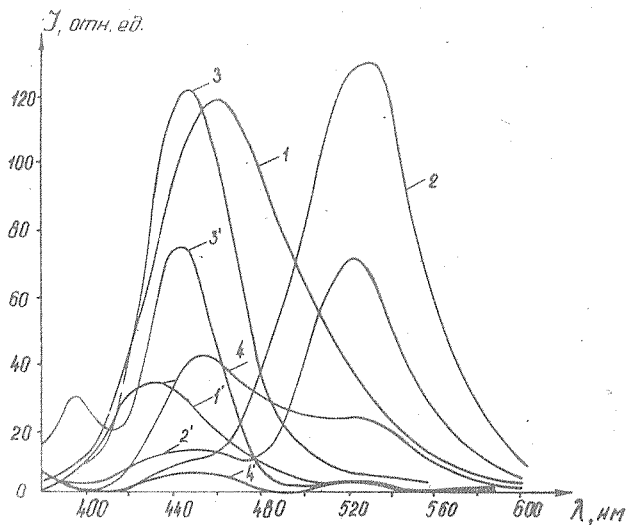
Цель данной работы состоит в том, чтобы объяснить особенности люминесценции монокристаллов ZnS, легированных серебром без коактиваторов в строго контролируемых препаративных условиях.

Изучались следующие кристаллы: I - исходные кристаллы, выращенные из расплава или паровой фазы; II - нелегированные кристаллы ZnS с собственно-дефектной дырочной проводимостью, обладающие сверхстехиометричным содержанием серы /8/; III - кристаллы ZnS, в которых диффузия велась из навески Ag при $T = 900^\circ\text{C}$ три часа; IV - кристаллы ZnS, в которых диффузия велась из навески сплава 50% Ag-50% Zn при $T = 900^\circ\text{C}$ от I до 100 часов; V - кристаллы ZnS, легированные серебром методом отдачи при бомбардировке ионами S^+ и Zn^+ (дозы $10^{14} + 10^{16} \text{ см}^{-2}$ энергия 150 кэВ, отжиг под пленкой Ag при 500 - 700 $^\circ\text{C}$). В зависимости от дозы и условий отжига кристаллы, облученные ионами S^+ , обладали или электронной, или дырочной проводимостью. Кристаллы, облученные ионами Zn^+ , всегда обладали электронной проводимостью.

Если использовались кристаллы, прошедшие обработку по методике III, то уже через 60 мин. после начала прокалки кристаллы несколько темнели, а спектры поглощения и люминесценции сильно изменялись во всем объеме кристалла. Оказалось, что благодаря самодиффузии цинка он экстрагировался в навеску Ag, образуя

сплав Ag-Zn, а диффузия серебра в кристалл обеспечивала даже у поверхности кристалла в слое < 1 мкм концентрацию меньше, чем 10^{15} см $^{-3}$. Эти данные были получены с использованием изотопа серебра 110 м, а чувствительность измерений была не хуже 10^{14} см $^{-3}$. Этот результат показывает, какое большое значение имеет изменение состава собственных дефектов в процессе легирования, когда идет установление равновесного состава сосуществующих фаз.

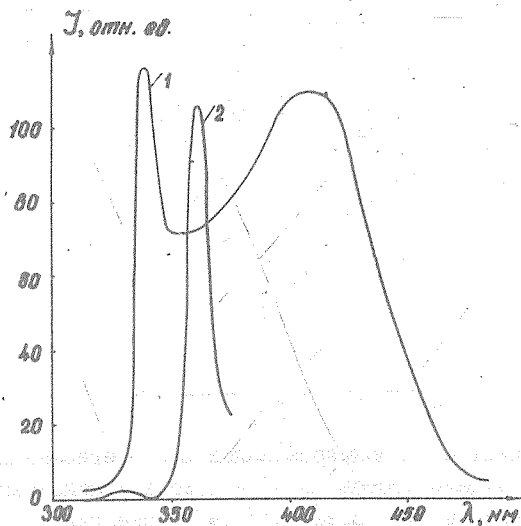
Диффузия по методике IV не приводит к потемнению кристаллов, но спектры фото- и катодолуминесценции (ФЛ и КЛ) изменяются во всей толщине кристалла уже за 1-2 часа, хотя на травленых кристаллах изотопный анализ показывает отсутствие серебра в концентрациях, больших, чем 10^{14} см $^{-3}$. При длительности диффузии 100 часов изотопный контроль показывает, что до глубины 100 мкм средняя объемная концентрация Ag составляет $10^{16} + 10^{17}$ см $^{-3}$.



Р и с. 1. Спектры КЛ монокристаллов ZnS ($E = 15$ кэВ): 1 - исходный, $T = 300$ К ($1'' - 77$ К); 2 - ZnS p-типа нелегированный, $T = 300$ К ($2'' - 77$ К); 3 - ZnS-Ag, $[Ag] \leq 10^{14}$ см $^{-3}$, $T = 300$ К ($3'' - 77$ К); 4 - ZnS-Ag, $[Ag] \approx 10^{17}$ см $^{-3}$, $T = 300$ К ($4'' - 77$ К);

На рис. 1 приведены спектры КЛ кристаллов, приготовленных по методикам II-IV и исходных.

В кристаллах типа II имеется яркая зеленая полоса ~ 520 нм, характерная для кристаллов, близких к стехиометричным или со сверхстехиометрией по сере. Это полоса, как показано в /9/, определяется электронным переходом на уровень собственного акцепторного дефекта - двукратно положительно заряженной вакансии серы V_S^{++} (энергия термической ионизации $E_V + 1,05$ эВ, оптической - $E_V + 1,24$ эВ). Центр обладает большим сечением захвата электронов благодаря положительному заряду. Полоса является элементарной (полуширина 0,24 эВ при $T = 77$ К). Имеется более слабая голубая полоса ~ 445 нм (442 нм при $T = 77$ К и 450 нм при $T = 300$ К), однако интенсивность этой полосы растет сверхлинейно с увеличением интенсивности. Спектры возбуждения зеленой и голубой полос представлены на рис. 2. Видно, что в отличие от зеленой полосы спектр возбуждения голубой полосы имеет острый максимум ~ 360 нм. В области ~ 340 нм, где зе-

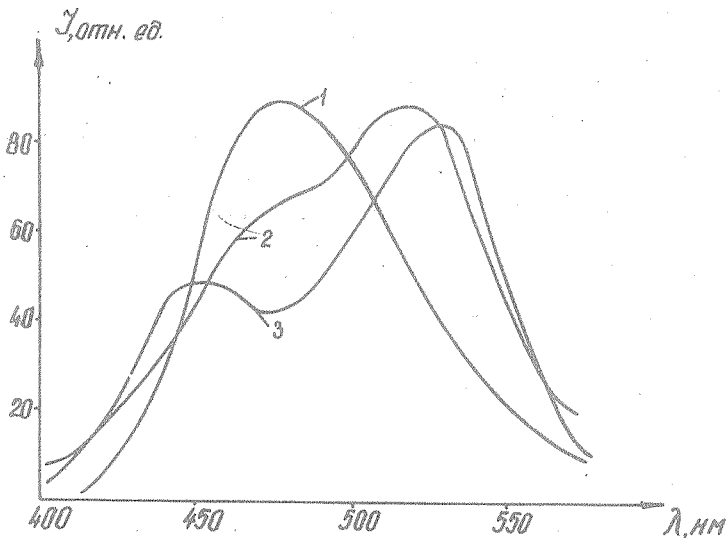


Р и с. 2. Спектры возбуждения ФЛ высокоомных монокристаллов ZnS с собственно-дефектной дырочной проводимостью ($T = 220$ К):
1 - для полосы 520 нм; 2 - для полосы 445 нм

лая полоса возбуждается интенсивно, голубая почти не возбуждается. Голубая полоса также элементарна.

Полоса 445 нм, вероятно, связана с электронным переходом на уровень однократно отрицательно заряженной вакансии цинка V_{Zn}^- . Энергия термического тушения этой полосы (0,78 эВ) значительно меньше соответствующей величины для полосы 446 нм (0,12 эВ /10/).

В спектрах КЛ кристаллов, легированных по методике IV, (I и 100 часов, см. рис. I), есть яркая голубая полоса ~445 нм и более слабая зеленая ~520 нм, причем увеличение концентрации серебра по крайней мере на 2 порядка приводит к ослаблению голубой полосы. Все параметры полосы 445 нм в этих образцах аналогичны тем, что получаются и в нелегированных кристаллах. Таким образом, при контролируемом легировании серебром



Р и с. 3. Спектры ФЛ монокристаллов ZnS , легированных серебром методом отдачи атомов Ag : 1 - исходный монокристалл; 2 - облученный ионами Zn^+ (доза 10^{15} см^{-2} , энергия 150 кэВ); 3 - облученный ионами S^+ (доза 10^{15} см^{-2} , энергия 150 кэВ). $\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$. Облучение велось через напыленную на кристалл пленку серебра толщиной $\sim 200 \text{ \AA}$.

никаких новых полос в сине-зеленой области спектра не возникает. Эти же данные подтверждаются и на образцах *n*-типа, легированных атомами отдачи серебра (рис. 3). Если легирование велось ионами Zn^{+} , то кроме зеленой полосы видны также полосы ~ 445 нм и 466 нм. Последняя всегда имеется в образцах, содержащих межузельный цинк /10/. Если легирование велось атомами отдачи при имплантации S^{+} на образцах *n*-типа, то полоса 466 нм практически отсутствует, но полоса 445 нм по-прежнему интенсивна. И только в образцах ZnS *p*-типа с примесной дырочной проводимостью, обусловленной, по-видимому, акцепторным центром Ag_{Zn} (энергия ионизации $E_v + 0,3$ эВ /11/), люминесценция в этой полосе и полосе 520 нм поташена.

Данные о том, что ZnS *p*-типа, легированный Ag и P , не люминесцирует в видимой области, приведены в /12/ и /13/.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. В кристаллах, легированных серебром в контролируемой концентрации, никаких новых центров люминесценции в сине-зеленой области не возникает. Имеющиеся полосы ~ 445 нм и ~ 520 нм являются собственно-дефектными и в зависимости от условий установления равновесия сосуществующих фаз в процессе легирования происходит перераспределение концентраций и, по-видимому, зарядовых состояний собственных дефектов, ответственных за эти полосы.

2. Изолированные акцепторные дефекты Ag_{Zn} в монокристаллах ZnS с примесной дырочной проводимостью не являются эффективными центрами излучательной рекомбинации в сине-зеленой области спектра.

Теория лигандов /3/ в применении к такому центру не корректна, так как переход Ag^+ в двухвалентное состояние с конфигурацией d^9s^2 требует значительной энергии /14/, поэтому известные модели центров люминесценции с незаполненными внутренними оболочками к центру Ag_{Zn} неприменимы.

Так как голубая полоса элементарна, то и модель донорно-акцепторных пар, объясняющая изменение положения максимума полосы ~ 445 нм в процессе затухания и рассматривающая пары $Ag_{Zn} - V_S^{..}$, не может использоваться. Наблюдавшийся экспериментально такой сдвиг связан с неэлементарностью изучаемой полосы,

объясняющейся присутствием коактиватора и подмешиванием, по-видимому, полос самоактивированной люминесценции. Анализ литературы /1, 4, 15, 16, 6/ показывает, что и при легировании медью наблюдаются в конечном итоге только две эти собственно-дефектные полосы: 445 нм и 520 нм.

Поступила в редакцию
12 июня 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. М. Гурвич, В. Б. Гутан, М. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физ., XXXV, 7, 1467 (1971).
2. К. В. Шалимова и др., Изв. вузов, Физика № 6, 56 (1974).
3. Y. Uchida, J. Chem. Phys., 62, N 8, 2982 (1975).
4. T. Hoshina, N. Kawai, Japan. J. Appl. Phys., 19, N 2, 267 (1980).
5. Sh. Shionoya, K. Era, Y. Washizawa, J. Phys. Soc. Japan, 21, N 8, 1624 (1966).
6. М. А. Ризаханов, М. М. Хамидов, И. Я. Абрамов, ФТП, 12, 2186 (1978).
7. Н. Н. Woodbury, J. Appl. Phys., 36, 7, 2207 (1965).
8. М. Б. Котляревский и др., Журн. физ. хим., LIY, 345 (1980).
9. А. Н. Георгобиани, М. Б. Котляревский, В. Н. Михаленко, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 4, 77 (1981).
10. Э. П. Илюхина и др., Труды ФИАН, 59, 38 (1972).
11. М. Б. Котляревский и др., Изв. вузов, Физика № 7, 79 (1979).
12. Ю. В. Бочков и др., Труды второго советско-американского семинара по ионной имплантации, Пущино, 1979 г., с. 91.
13. О. С. Лудзиш, Автореферат канд. дисс., Уральский политехн. инст., 1981 г.
14. Б. Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, "Высшая школа", М., 1973 г., с. 155.
15. А. Н. Георгобиани и др., Изв. АН СССР, сер. физ. XXXVII № 2, 415 (1973).
16. А. Н. Георгобиани и др., Изв. АН СССР, сер. физ., XL, № 9, 1979 (1976).