

# Некоторые особенности диффузии Ga в порошках ZnS

© Ю.Ю. Бачериков<sup>¶</sup>, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 25 декабря 2003 г. Принята к печати 5 февраля 2004 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции и спектры электронного парамагнитного резонанса порошков ZnS, отожженных в присутствии металлического Ga с ограниченным доступом атмосферы к отжигаемому порошку. На основании анализа спектров фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса показано, что в отожженных порошках ZnS в виде примеси Ga отсутствует. Установлено, что последующий свободный доступ атмосферы к отожженному ZnS с Ga способствует активному встраиванию Ga в решетку ZnS. Предложен механизм диффузии Ga в ZnS.

## 1. Введение

Галлий находит широкое применение в качестве со-активатора излучательных переходов в люминофорах на основе ZnS [1–6]. Однако, несмотря на обширное число исследований, вопросы о природе центров излучения, на которые Ga оказывает существенное влияние или является их частью, а также о механизмах электронных переходов все еще остаются открытыми.

Цель работы состоит в изучении влияния легирующей примеси Ga на люминесцентные характеристики ZnS, а также изучении процессов диффузии и встраивания атомов Ga в решетку порошка сульфида цинка, в том числе роли кислорода в этих процессах.

## 2. Методика эксперимента

Порошки ZnS (ЕТО.035.295 ТУ) отжигались при температуре 800°C с ограниченным доступом атмосферы. Для ограничения доступа атмосферы использовался газовый затвор, изготовленный из активированного угля. Время отжига составляло 3 ч. С целью легирования ZnS галлием, порошок ZnS отжигали в присутствии металлического Ga.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены на установке СДЛ-2 при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение азотного лазера ЛГИ-23 с  $\lambda = 337$  нм.

Регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводилась при комнатной температуре на спектрометре ЭПР „Radioran“, работающем в 3-сантиметровом диапазоне длин волн. Использовалась 100 кГц модуляция магнитного поля с амплитудой 0.2 мТ. Спектры ЭПР записывались при ненасыщающих мощностях СВЧ (порядка 10 мВт). Контроль магнитного поля осуществлялся ЯМР датчиком, что обеспечивало точность измерения магнитного поля лучше чем 0.1 мТ.

Повторные измерения ФЛ и ЭПР были проведены при комнатной температуре спустя 150 ч, в течение которых образцы хранились при условиях, обеспечивающих свободный доступ атмосферного воздуха.

<sup>¶</sup> E-mail: YuYu@isp.kiev.ua

## 3. Экспериментальные результаты

Как видно из рис. 1, спектр ФЛ исходного, неотожженного, порошка ZnS (кривая 1) представляет собой довольно широкую сложную полосу с максимумом излучения  $\lambda \approx 500$  нм и полушириной 100 нм. Отжиг этого порошка при 800°C приводит к уменьшению полуширины до 73 нм, причем изменение спектрального вида полосы происходит за счет падения интенсивности линий, формирующих коротковолновое крыло (кривая 2). На рис. 1 это выглядит как сдвиг коротковолнового крыла этой полосы, при неизменном положении длинноволнового крыла, что в итоге приводит к сдвигу положения максимума ( $\lambda_{\max} = 515$  нм) всей полосы. Отжиг порошка при той же температуре в присутствии Ga приводит к слабому дополнительному уменьшению (до 66 нм) полуширины линии (кривая 3). Как и в предыдущем случае, изменение полуширины происходит за счет коротковолнового крыла полосы ФЛ, что также вызывает сдвиг положения максимума ( $\lambda_{\max} = 520$  нм). Для всех трех случаев длинноволновые крылья полос ФЛ практически совпадают. Такое поведение в изменении спектрального характера ФЛ свидетельствует о неэлементарности полос ФЛ для исходного и отожженного порошка ZnS.

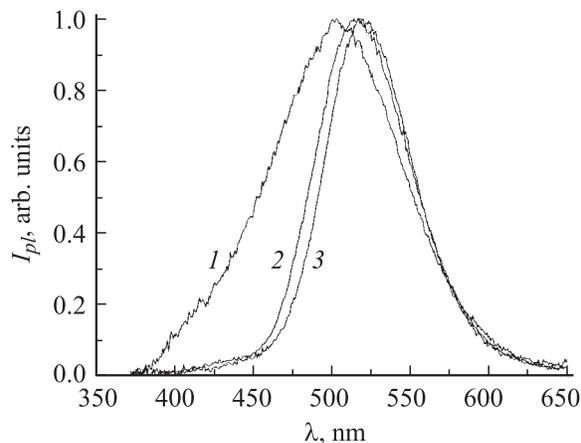


Рис. 1. Спектры ФЛ: 1 — неотожженного порошка ZnS; 2 — порошка ZnS, отожженного при 800°C; 3 — порошка ZnS, отожженного при 800°C в присутствии Ga.

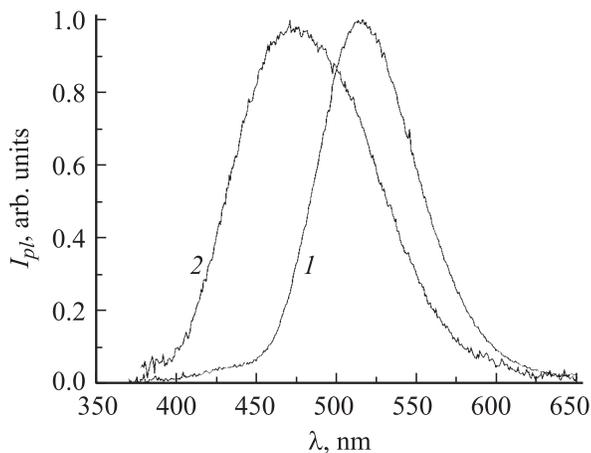
В литературе излучение полосы  $\lambda_{\max} = 520$  нм в основном связывают с присутствием примеси кислорода или меди. Однако, по мнению авторов [7], изучавших обратимое превращение люминесценции из голубой в зеленую в высокочистом сульфиде цинка, эти изменения в спектре соответствуют изменениям в подрешетке серы.

Интересной особенностью поведения отожженных порошков является наличие послесвечения. Послесвечение ZnS после отжига длится несколько секунд. Отжиг ZnS вместе с Ga приводит к увеличению длительности послесвечения до  $\sim 60$  с.

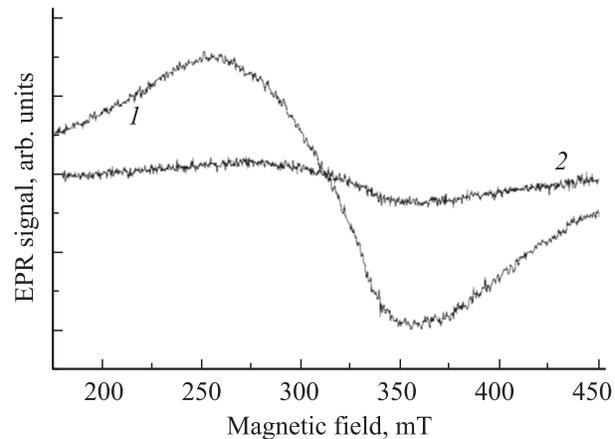
Если хранить образцы без свободного доступа атмосферы, то длительность послесвечения и спектральные свойства отожженного порошка остаются неизменными в течение не менее чем  $\sim 300$  ч.

Свободный доступ атмосферы к отожженному порошку ZnS не привел к изменению спектральной характеристики материала, в отличие от случая, когда ZnS отжигали вместе с галлием. Доступ атмосферы в течение 150 ч к порошку ZnS, отожженному вместе с Ga, приводит к значительным изменениям спектра ФЛ (рис. 2). Основной максимум в спектре ФЛ (кривая 2) смещается в коротковолновую область ( $\lambda_{\max} = 471$  нм), кроме того форма крыла полосы ФЛ указывает на наличие, как минимум, еще одной линии в области  $\sim 500$  нм. Полосу с  $\lambda_{\max} = 471$  нм в работах [1–4] связывают с присутствием Ga в ZnS. Кроме того, доступ атмосферы к отожженному вместе с Ga порошку привел к уменьшению длительности послесвечения ФЛ до  $\sim 3$ –5 с.

В исходном порошке сульфида цинка спектр ЭПР не наблюдается. В спектре ЭПР обоих отожженных порошков ZnS (чистого и с галлием) проявляется широкая ( $\Delta H \approx 90$  мТ) линия с  $g \approx 2.15$  (рис. 3). Вид спектра ЭПР соответствует типичным спектрам ЭПР, регистрируемым от поверхностных оборванных связей и оборванных связей на границах зерен. После хранения



**Рис. 2.** Спектры ФЛ: 1 — порошка ZnS, отожженного при  $800^\circ\text{C}$  в присутствии Ga без доступа атмосферы после отжига к порошку; 2 — этого же порошка после свободного доступа атмосферы к порошку на протяжении 150 ч.



**Рис. 3.** Спектры ЭПР: 1 — порошка ZnS, отожженного при  $800^\circ\text{C}$  в присутствии Ga без доступа атмосферы к порошку после отжига, 2 — этого же порошка после свободного доступа атмосферы к порошку на протяжении 150 ч.

обоих порошков при свободном доступе атмосферы происходит значительное уменьшение интенсивности спектра ЭПР без искажения его формы.

## 4. Обсуждение

Спектральное перераспределение интенсивности ФЛ исследованных образцов при отжиге легко объяснить, если предположить неэлементарность спектра ФЛ для исходного и отожженного порошка ZnS. Тогда отжиг образцов приводит к уменьшению интенсивности коротковолновых полос, практически не оказывая влияния на длинноволновые.

Для выяснения причин, из-за которых длинноволновые полосы не зависят от условий отжига, необходимо знать природу этих полос. Излучение в полосе  $\lambda_{\max} = 520$  нм часто связывают с присутствием в сульфиде цинка кислорода или меди [8]. Однако в наших экспериментах медь при отжиге специально не вводилась, а также были предприняты попытки минимизировать доступ кислорода. Поэтому в нашем случае природа этих полос, по-видимому, не может быть однозначно связана с наличием указанных примесей в ZnS. Существуют и другие модели этой полосы ФЛ. Так, по мнению авторов [7], изучавших обратимое превращение люминесценции из голубой в зеленую в высокочистом сульфиде цинка, за эту полосу ответственны изменения в подрешетке серы.

Как видно из представленных экспериментальных результатов, отжиг сульфида цинка при  $T = 800^\circ\text{C}$  приводит к разгоранию полосы ФЛ с  $\lambda_{\max} = 520$  нм. Это сопровождается появлением спектра ЭПР в виде широкой и интенсивной линии (см. рис. 3), свидетельствующей об образовании большого количества оборванных связей на поверхности и границах зерен.

Таким образом, мы считаем, что разгорание полосы ФЛ (после отжига при  $T = 800^\circ\text{C}$ ) вызвано двумя причинами. С одной стороны, термический отжиг порошка приводит к освобождению поверхности материала от ряда радикалов и соединений, образованных с элементами, входящими в состав воздуха [9]. Это снижает реакционную способность поверхности и, как следствие, уменьшает безызлучательные потери на поверхности. С другой стороны, хорошо известно [8], что сера является легколетучей компонентой сульфида цинка. Следствием этого является десорбция серы с поверхности материала и увеличение концентрации вакансий серы ( $V_S$ ) в процессе термической обработки ZnS. Рост концентрации вакансий серы ( $V_S$ ), которая, согласно [10], участвует в излучательной рекомбинации, ответственной за ФЛ полосу  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм, также приводит к разгоранию данной полосы.

Подобная ситуация наблюдается и для порошка ZnS, отожженного в присутствии металлического Ga. Таким образом, отжиг порошка сульфида цинка совместно с галлием при  $T = 800^\circ\text{C}$  также приводит к росту интенсивности полосы ФЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм, не меняя при этом вида спектра ФЛ. Полученные спектры ФЛ не содержат линий люминесценции, характерных для материала ZnS, содержащего Ga [1–4]. Это указывает на то, что ряд процессов, протекающих в обоих случаях, аналогичен: высокая температура приводит к десорбции с поверхности ZnS „паразитных“ радикалов и серы и к формированию на поверхности слоя с избытком цинка. Таким образом, можно предположить, что присутствие Ga в процессе отжига либо не приводит к существенной диффузии последнего в объем ZnS, либо (что, на наш взгляд, менее вероятно) к такому положению Ga в решетке ZnS, которое не проявляется в ФЛ. Это положение атомарного Ga в решетке ZnS не может быть межузельным. Межузельный Ga, имеющий нескомпенсированный валентный электрон, проявился бы в спектрах ЭПР. Возможна, конечно, ситуация, когда Ga находится в межузельном состоянии в виде соединения, подобно  $\text{Cu}_2\text{S}$ , присутствие которого в ZnS связывают с появлением „желтых“ и „красных“ центров излучения. Однако это предположение не объясняет, что в этом случае препятствует „обычному“ встраиванию Ga в узлы Zn, как это наблюдается при легировании ZnS соединениями Ga [11].

Известно, что при взаимодействии с поверхностью твердого тела молекула из газовой среды может оказаться в слабосвязанном преадсорбционном состоянии, в котором она диффундирует по поверхности до тех пор, пока не образует более прочную связь [12,13]. Это слабосвязанное состояние лучше всего соответствует физической адсорбции, которая предшествует диффузии. В нашем случае отжиг сульфида цинка в присутствии Ga скорее всего привел к физической адсорбции галлия на поверхности порошковых без дальнейшего проникновения Ga в материал. Объяснить это можно отсутствием химического средства между Ga и Zn, т.е. появлением

градиента химического потенциала [14], ограничивающего диффузию атомов легирующей примеси в решетку сульфида цинка. Это, вероятно, и определяет создание активационного барьера, препятствующего проникновению Ga в материал, даже в том случае, когда его тепловая энергия  $E_T^1 = 3/2kT = 139$  мэВ. Наилучшим образом выше перечисленным требованиям отвечает явление капиллярной конденсации [15], когда адсорбция в основном происходит на внутренней поверхности зерен, заполняя поры, трещины и т.д.

Еще одним отличием порошков, отожженных без галлия и в его присутствии, является величина длительности послесвечения. Как уже говорилось, длительность послесвечения ФЛ заметно не изменяется после отжига для чистого порошка сульфида цинка, в то время как отжиг ZnS в присутствии Ga увеличивает послесвечение до  $\sim 60$  с. Это позволяет заключить, что присутствие Ga в процессе отжига ZnS при  $T = 800^\circ\text{K}$  приводит либо к активизации уже существующих, либо к образованию в материале новых глубоких ловушек, которые захватывают часть возбужденных носителей и способны увеличить длительность послесвечения от нескольких секунд ( $\tau \approx 3$  с для отжига ZnS в отсутствие Ga) до десятков секунд.

Зная  $\tau$ , можно попытаться оценить глубину залегания глубоких уровней. Вероятность освобождения носителя из ловушки в единицу времени описывается выражением [16]

$$P = 1/\tau = s \exp(-E_\tau/kT), \quad (1)$$

$$s = N_B v \sigma_\tau,$$

где  $E_\tau$  — глубина уровня ловушки,  $\tau$  — время пребывания носителя на ловушке,  $N_B$  — плотность состояний в зоне, в которую переходят носители,  $v$  — тепловая скорость носителей,  $\sigma_\tau$  — сечение захвата носителей ловушкой.

Типичное значение  $s$  для ZnS равно  $10^8 \text{ c}^{-1}$  [16]. Используя выражение (1), можно оценить для комнатной температуры ( $T = 293^\circ\text{K}$ ) величину  $E_\tau$ , она находится в интервале  $\sim 0.57 \pm 0.05$  эВ. Такая низкая точность оценки значения  $E_\tau$  обусловлена отсутствием учета целого ряда процессов, таких как повторный захват ловушками уже освобожденных носителей и др.

В данный интервал значений  $E_\tau$  наилучшим образом, на наш взгляд, попадает энергия, соответствующая акцепторному уровню  $V'_{\text{Zn}}$  [4]. Адсорбированный галлий на поверхности порошка, либо Ga, сидящий в междоузлиях, вероятнее всего, в процессе отжига материала производит некую реконструкцию структуры ZnS. Вследствие повышения концентрации вакансий серы в материале, положение Zn в узлах решетки становится неустойчивым. Поэтому вполне возможно, что часть атомов Zn переходит из своего положения в узлах решетки в междоузлия, повышая, таким образом, концентрацию  $V_{\text{Zn}}$  и, конечно, концентрацию межузельного Zn. Однако авторы [17], исследовавшие люминесценцию ZnS с высокой концентрацией  $V'_{\text{Zn}}$ , не указывают на ее

кинетические особенности, которые они вряд ли могли не заметить. Мы считаем, что высокая концентрация  $V_{Zn}^{\prime}$  является необходимым, но не достаточным условием длительного послесвечения полосы  $\lambda_{max} = 520$  нм. Переходам свободных электронов на уровни  $V_{Zn}^{\prime}$  составляют конкуренцию переходы на более мелкие уровни с большим сечением захвата, активную роль в образовании которых играют  $V_S$ . На наш взгляд, наличие поверхностного либо межузельного галлия влияет и на более мелкие ловушки, вынуждая их мигрировать по материалу. Вероятно, при перемешивании они аннигилируют, уменьшая собственную концентрацию, а оставшиеся ловушки располагаются так, что их вклад в электрофизические свойства материала резко падает.

Таким образом, присутствие атомарного галлия в ZnS создает в запрещенной зоне материала эффективные глубокие уровни ( $E_{\tau} \approx 0.57$  эВ), выполняющие роль ловушек.

Длительный доступ воздушной атмосферы к образцам, а, на наш взгляд, ключевую роль здесь играет доступ кислорода, приводит к существенному изменению характера спектров и кинетики ( $\tau \rightarrow 3$  с) ФЛ. Как уже говорилось выше, максимум спектра ФЛ в этом случае находится в  $\lambda_{max} = 471$  нм. Эта полоса связывается с присутствием Ga в ZnS [1]. В работах [3,4] было выдвинуто предположение, что модель SA-центра неактивированного ZnS, по-видимому, аналогична модели центров голубого свечения сульфида цинка, активированного элементами 3B подгруппы. Излучение таких центров обусловлено рекомбинацией электронов, захваченных мелкими донорами  $Ga_{Zn}^*$ , с дырками на A-центрах типа  $\{V_{Zn}^{\prime\prime}Ga_{Zn}^*\}$ . В случае неактивированного сульфида цинка SA-центр может включать межузельный Ga в качестве донора  $Zn_i$  и акцептор A-центр  $\{V_{Zn}^{\prime\prime}Ga_i^*\}$ . Пренер и Вильямс [4] предположили, что этот люминесцентный центр представляет собой ассоциацию дважды ионизированной вакансии цинка  $(V_{Zn})^{2-}$  и ионизированного примесного донора  $Ga_{Zn}^+$ , находящегося в соседних узлах решетки. Авторы [4] считают, что такой комплекс, обозначаемый  $(V_{Zn}-Ga_{Zn})^-$  и обладающий отрицательным эффективным зарядом, ведет себя как компенсированный однократно ионизированный акцептор, который создает в запрещенной зоне заполненный (электроном) уровень вблизи валентной зоны.

Все выше сказанное позволяет считать, что отжиг порошка ZnS при  $T = 800^\circ\text{C}$ , с ограниченным доступом атмосферы, в присутствии металлического Ga с последующей длительной ( $t = 150$  ч) пассивацией в атмосфере приводит к легированию ZnS галлием. Однако уточним, что только атмосферная пассивация приводит к встраиванию Ga в решетку ZnS. Процесс пассивации подтверждают исследования ЭПР наших образцов. Доступ атмосферы приводит к сильному уменьшению интенсивности спектра ЭПР (см. рис. 3), что свидетельствует о значительном уменьшении количества ПЦ (т.е. произошло залечивание оборванных связей за счет взаимодействия поверхности с атомами галлия и с остаточными газами или молекулами воды).

Обратим внимание на тот факт, что процесс диффузии Ga протекает при комнатной температуре, т.е.  $E_T^2 = 38$  мэВ, что примерно в 4 раза меньше  $E_T^1$ . Причин, способных объяснить такое поведение, несколько. Хемосорбция компонент воздуха на поверхности зерен порошка приводит к перегруппировке всех химических связей, что в итоге понижает величину активационного барьера. Ранее в ряде работ изучалось влияние посторонних адсорбированных атомов на скорость миграции при само- и гетеродиффузии [18–20]. Авторы [18,19] показали, что кислород и вода увеличивают скорость самодиффузии в металлах. В работе [20] показано, что даже небольшое количество кислорода и азота увеличивает в 1.5 раза энергию активации диффузии. Следующая причина, хоть и не столь определяющая, заключается в „отравлении“ центров адсорбции, следствием чего является ускорение диффузии. Еще одной причиной может быть образование химических соединений с атомами диффузанта.

Напоследок отметим, что диффузия галлия в решетке сульфида цинка, происходящая при комнатной температуре, не сопровождалась интенсивным проникновением кислорода в материал, что подтверждается отсутствием полос ФЛ с  $\lambda \approx 435$  нм, характерных для твердого раствора ZnS:O [21].

Ранее в работах, посвященных легированию галлием сульфида цинка, в основном рассматривались случаи легирования ZnS посредством соединений, включающих в свой состав Ga [11]. Данная работа посвящена исследованию диффузии металлического галлия в ZnS. Вышеприведенные результаты показали, что эти два случая имеют существенные отличия. Главным из них, на наш взгляд, является отсутствие процесса встраивания атомов Ga в узлы решетки ZnS при отсутствии посторонних адсорбированных атомов, способных влиять как на скорость диффузии, так и на скорость замещения Zn галлием в ZnS. Последующий доступ атмосферы (даже при комнатной температуре) к порошку ZnS приводит к интенсивному внедрению атомов галлия в подрешетку Zn.

## Список литературы

- [1] J.S. Prener, D.J. Weil. J. Electrochem. Soc., **103**, 342 (1956).
- [2] M. Aven, J.S. Prener. *Physics and chemistry of II-VI compounds* (N.Y., GERes. Develop. Center Schenectady, 1967).
- [3] J.E. Nicholls, J.J. Davis, B.C. Cavenott. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **12**, 378 (1979).
- [4] J.S. Prener, F.E. Williams. J. Chem. Phys., **25**, 361 (1956).
- [5] K. Urabe, S. Shionoya. J. Phys. Soc. Japan, **24**, 543 (1968).
- [6] А.Н. Георгобиани. Тр. ФИАН СССР, **59**, 38 (1972).
- [7] R. Grasser, A. Scharmann, W. Schwedes. Z. Phys., **20** (2), 235 (1975).
- [8] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [9] В.Ф. Харламов, Л.Ю. Фроленкова, Т.С. Рогожина. ЖТФ, **71** (10), 90 (2001).

- [10] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **43**, 940 (1985).
- [11] М.А. Ильина, В.Б. Гутан, А.М. Гурвич. ЖПС, **14**, 838 (1971).
- [12] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ* (М., Мир, 1981).
- [13] Ю.Г. Птушинский, В.А. Чуйков. *Поверхность*, **9**, 5 (1992).
- [14] Э. Зингуил. *Физика поверхности* (М., Мир, 1990).
- [15] Ж. Жермен. *Гетерогенный катализ* (М., Мир, 1961).
- [16] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [17] А.П. Георгобиани, М.Б. Котляревский, В.Н. Михаленко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **17** (8), 1329 (1981).
- [18] Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах* (М., Атомиздат, 1980).
- [19] *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975).
- [20] Б.А. Нестеренко, О.В. Снитко. *Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка. 1983).
- [21] Н.К. Морозова, М.М. Веселкова. ЖПС, **29**, 366 (1978).

Редактор Л.В. Беляков

## Some features of Ga diffusion in ZnS powders

*Yu.Yu. Bacherikov, I.P. Vorona, S.V. Optasyuk,  
V.E. Rodionov, A.A. Stadnik*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Photoluminescence and electric paramagnetic resonance spectra of ZnS powder annealed in the presence of metallic Ga with a limited atmosphere access have been investigated. Analysis of the PL and EPR spectra demonstrates the absence of Ga impurity in the bulk of the annealed ZnS powder. It has been found that consequent free access of atmosphere to the ZnS powder annealed with Ga promotes the penetration of Ga into the ZnS lattice. The mechanism of Ga diffusion into ZnS phosphor is proposed.