

Цветовые возможности люминофоров ZnS : (CuCl,Ga) в зависимости от очередности легирования CuCl и галлием

© Ю.Ю. Бачериков[¶], Н.В. Кицюк

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

(Получена 3 июля 2006 г. Принята к печати 30 октября 2006 г.)

Исследовано влияние очередности введения легирующих примесей CuCl и Ga при термолегировании ZnS на люминесцентные характеристики получаемого люминофора. Рассмотрены процессы диффузии Ga и CuCl в ZnS, а также роль этих примесей в формировании излучательных центров в ZnS : (CuCl,Ga). Показано, что очередность введения этих примесей позволяет варьировать значения цветовых координат ($X = 0.242-0.351$, $Y = 0.555-0.551$) люминофора ZnS : (CuCl,Ga) и интенсивность полосы излучения с максимумом при 404 нм.

PACS: 61.72.Vv, 78.55.Et, 85.60.Jb

1. Введение

Введение различных примесей в полупроводниковые материалы в настоящее время настолько активно используется, что очень немногие научные работы в области твердого тела не касаются этого вопроса. Возможность изменять свойства материала, вводя в него примесь, позволяет более широко использовать такой материал в производстве микро-, оптоэлектронных и других устройств [1]. Однако при переходе от экспериментальных разработок какого-либо материала к разработке конкретного электронного устройства часто возникают проблемы с интегрированием отдельных элементов, получаемых на базе этого материала, в структуры, сформированные из других материалов, с совершенно отличными физическими свойствами. Это вызвано процессами межслоевой диффузии, необходимостью введения буферных слоев и рядом подобных проблем. Поэтому оптимальным решением в унификации технологии получения стандартных структур, в которые необходимо включать либо в которых необходимо заменять один или несколько „сменных“ элементов (слоев), является использование для „сменных“ элементов одного и того же материала с минимальным, а желательно и одинаковым количеством легирующих примесей, но разными необходимыми для каждого конкретного случая свойствами.

Сказанное в большинстве случаев касается и получения люминофоров. Оптимальное решение — это получать люминофоры с одинаковым и минимальным количеством легирующих компонент, но с излучением каждого отдельно взятого люминофора в различных спектральных областях. Решение такой задачи требует более глубокого понимания процессов, определяющих спектральные характеристики материалов, и, конечно, во многом зависит от правильного выбора легирующих компонент, их количественного соотношения и режимов легирования. В этой связи галлий и CuCl могут оказаться перспективными в качестве модельных материалов лигатуры ZnS.

Цель работы состоит в изучении влияния легирующих примесей Ga и CuCl на люминесцентные характеристики ZnS, а также в изучении процессов диффузии и встраивания атомов Cu и Ga в решетку сульфида цинка.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался порошокобразный ZnS (ЕТО.035.295.ТУ). Легирование порошка ZnS проводилось посредством двухступенчатого отжига в шихте, каждый этап которого происходил при 800°С в течение 180 мин. В качестве легирующих материалов использовали CuCl (1% по массе) и металлический Ga (~ 10% по массе). Легирование осуществлялось либо поочередно, либо одновременно. Исходный порошок ZnS был разделен на три части. Первую часть порошка на первом этапе отожгли совместно с CuCl, а затем на втором этапе с Ga, вторую часть отжигали в обратном порядке — сначала в Ga и на втором этапе с CuCl, третью отжигали с CuCl и Ga одновременно, проведя два отжига, чтобы уравнивать по количеству термообработок с первыми двумя группами образцов.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены на установке СДЛ-2 при температуре $T = 300^\circ \text{K}$. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение азотного лазера ЛГИ-23 (длина волны $\lambda = 337 \text{ нм}$).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ порошокобразного ZnS после его легирования CuCl представлен на рис. 1 (кривая 2). Спектр состоит из двух полос ФЛ с максимумами на длинах волн $\lambda_{\text{max}} \approx 460$ и 515 нм и имеет вид, характерный для сульфида цинка, активированного Cu при наличии Cl в качестве соактиватора. Влияние легирования медью сульфида цинка на его ФЛ достаточно подробно рассмотрено целым рядом авторов [2–4]. В литературе данные

[¶] E-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

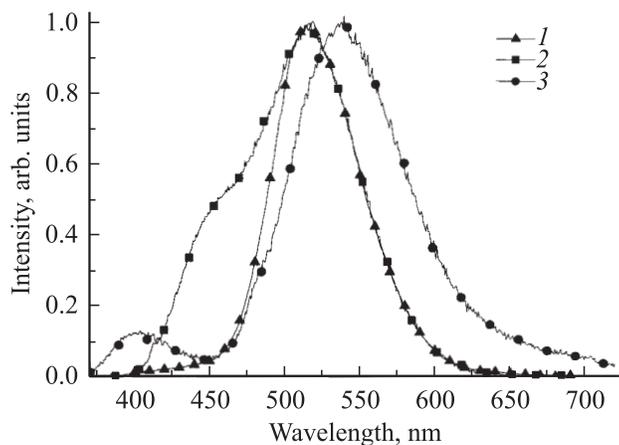


Рис. 1. Спектры ФЛ порошкообразного ZnS после его отжига при 800°C: 1 — без примеси; 2 — после однократного отжига в присутствии CuCl; 3 — после отжига в присутствии металлического Ga образца, отожженного ранее в присутствии CuCl.

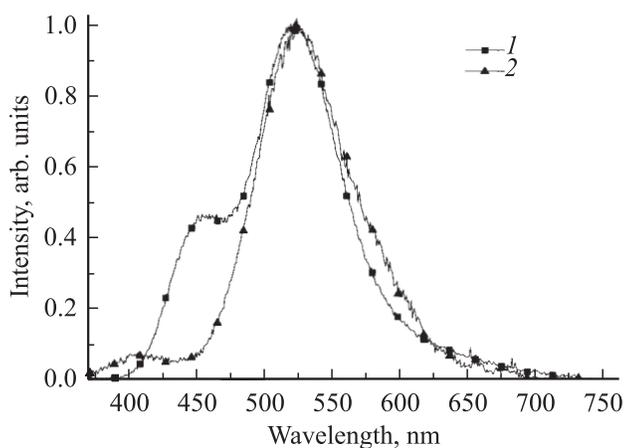


Рис. 2. Спектры ФЛ порошкообразного ZnS после его отжига при 800°C в присутствии металлического Ga (1) и после второго отжига при 800°C в присутствии CuCl (2).

полосы ФЛ связывают с синими и зелеными центрами свечения, обусловленными примесью меди [3,4]. Кроме того, полоса ФЛ ZnS: CuCl с $\lambda_{\text{max}} \approx 515$ нм, вероятно, является сложной и включает еще несколько полос ФЛ, положения максимумов которых совпадают (515 нм). Это, как видно из рис. 1, где приведен также спектр ФЛ нелегированного ZnS (кривая 1), — самоактивированная люминесценция сульфида цинка, и, согласно [5], полоса, обусловленная ассоциатами Cu–O.

Последующее легирование ZnS: CuCl галлием приводит к существенному изменению вида спектра ФЛ (рис. 1, кривая 3). Начало спектра ФЛ сместилось в ультрафиолетовую область (граничная длина волны $\lambda \approx 370$ нм), а основной максимум спектра в длинноволновую область. Спектр включает две хорошо разрешенные полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \approx 404$ и 537 нм.

Спектры фотолюминесценции порошкообразного ZnS после его термообработки в присутствии маталлического Ga и второго отжига с добавлением CuCl представлены на рис. 2. Спектр ФЛ ZnS: Ga (кривая 1) состоит из двух полос с $\lambda_{\text{max}} \approx 450$ и 520 нм. Полосу с $\lambda_{\text{max}} \approx 450$ нм в литературе связывают с присутствием Ga в ZnS [2,3]. Авторы работы [4] предположили, что ответственные за эту полосу люминесценции центры представляют собой ассоциаты $(V_{\text{Zn}})^{2-}$ и Ga_{Zn}^+ , находящиеся в соседних узлах решетки. Авторы [6] считают, что такие комплексы, обозначаемые $(V_{\text{Zn}}-\text{Ga}_{\text{Zn}})^-$ и обладающие отрицательным эффективным зарядом, ведут себя как компенсированные однократно ионизованные акцепторы, создающие в запрещенной зоне заполненные электронами уровни вблизи валентной зоны.

Дополнительное, после легирования Ga, легирование ZnS хлоридом меди приводит к незначительному сдвигу основного максимума спектра в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} \approx 523$ нм), исчезновению полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \approx 450$ нм и появлению полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 404$ нм (рис. 2, кривая 2).

Кривые 1 и 2 на рис. 3 соответствуют спектрам ФЛ образцов, отожженных с CuCl и Ga одновременно, зарегистрированным после первого и второго отжигов соответственно. Во всех спектрах ФЛ ZnS после его легирования CuCl и Ga, независимо от очередности легирования (кривые 3 на рис. 1, 2 на рис. 2 и 1, 2 на рис. 3), присутствуют две широкие полосы: ультрафиолетово-синяя с $\lambda_{\text{max}} \approx 404$ нм и зелено-желтая с $\lambda_{\text{max}} \approx 525-540$ нм. Обе полосы являются структурными, что наиболее явно проявляется в сдвиге зелено-желтой полосы, происходящем вследствие перераспределения интенсивности полос ФЛ, составляющих данную полосу. Различия ФЛ разных образцов заключаются в положении основного максимума спектров и отношении интенсивности полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 404$ нм (I_{404}) к интенсивности основного максимума спектра (I_M) (данные

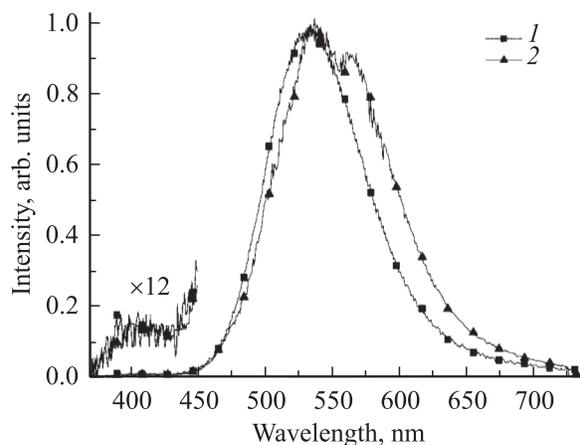


Рис. 3. Спектры ФЛ порошкообразного ZnS после его отжига при 800°C в присутствии CuCl и Ga (1) и после повторного отжига при 800°C без дополнительного введения легирующих материалов в шихту (2).

Связь спектральных характеристик образцов ZnS с типом и способом легирования

| Очередность введения и состав легирующей примеси в ZnS | Положение основного максимума спектра λ_{\max} , нм | Цветовые координаты | | I_{404}/I_M |
|--|---|---------------------|-------|---------------|
| | | X | Y | |
| CuCl | 515 | 0.162 | 0.465 | 0 |
| Ga | 520 | 0.215 | 0.479 | 0 |
| Ga, CuCl | 523 | 0.242 | 0.555 | 0.07 |
| CuCl + Ga (1 отжиг) | 534 | 0.290 | 0.579 | 0.015 |
| CuCl, Ga | 537 | 0.305 | 0.535 | 0.13 |
| CuCl + Ga (2 отжига) | 539 (565) | 0.351 | 0.551 | 0.015 |

приведены в таблице), а также в проявлении третьего максимума с $\lambda_{\max} \approx 565$ нм в спектре ФЛ образца после повторной термообработки ZnS, легированного одновременно CuCl и Ga.

Разложение зелено-желтой полосы ФЛ на составляющие позволило определить наиболее вероятные подполосы, суперпозицией которых она является: $\lambda_{\max} \approx 478, 515, 530, 575, 608$ и 685 нм (значения перечисленных длин волн максимумов приводятся с точностью ± 5 нм). Разложение данной полосы на составляющие подполосы было осуществлено на основании сравнительного анализа спектров, представленных на рис. 1 (кривая 2), на рис. 2 (кривая 2) и на рис. 3 (кривые 1, 2), по аналогии с методом Аленцева-Фока [7,8], а также предположения, что вышеуказанные спектры ФЛ имеют одинаковый набор индивидуальных полос, но с разным соотношением их интенсивностей.

Полосы с $\lambda_{\max} \approx 575$ и 608 нм, согласно [3,9], своим появлением обязаны ассоциации Cu_i с Cu_{Zn} . Красная полоса ФЛ с максимумом в области ~ 700 нм является характерной полосой ФЛ для ZnS, содержащего Cu и один из соактиваторов, Ga или In [2], и является результатом перекрытия полос излучения R-Cu и R-Cu,Ga центров. Полоса R-Cu также обязана своим появлением ассоциации Cu_i с Cu_{Zn} , но более тесной по сравнению с „желтыми“ центрами [3]. Полосы с максимумами в области ~ 478 и ~ 530 нм авторы [4,10] приводят как характерные для ZnS:Cu с решеткой сфалерита. Согласно [4], в кубическом ZnS максимумы полос, связанных с примесью меди, смещены в длинноволновую область на ~ 15 нм относительно их положения в гексагональном ZnS. Об этом говорят и данные исследований ФЛ порошка ZnS, приведенные в работе [11], который подвергался пластической деформации с целью перестройки его гексагональной структуры в кубическую. Таким образом, можно предположить, что за полосы с $\lambda_{\max} \approx 460, 515$ нм и $\lambda_{\max} \approx 478, 530$ нм ответственны центры одинаковой природы, но находящиеся в разном окружении, гексагональном и кубическом соответственно. Появление третьего максимума с $\lambda_{\max} \approx 565$ нм в спектре ФЛ образца после повторной термообработки, веро-

ятно, обусловлено возрастанием эффективности центров излучения, связанных с кислородом и обзанных ассоциации Cu_i с Cu_{Zn} , по сравнению с первым отжигом.

Особый интерес вызывает появление в спектрах ФЛ полосы с $\lambda_{\max} \approx 404$ нм. Это связано с ее положением и интенсивностью. При комнатной температуре излучение ZnS в этой области (практически половина полосы находится в ультрафиолетовой области) с интенсивностью, сравнимой по порядку величины с интенсивностью активированного излучения, достаточно редко реализуется. В литературе [12] имеются данные о полосе ФЛ с максимумом, расположенным в той же области ($\lambda_{\max} \approx 404$ нм), которая проявляется в очень схожем случае. Авторы [12] исследовали влияние различной очередности легирования ZnS индием и CuCl. Несмотря на то что в [12] не было сделано попытки идентифицировать центры излучения, ответственные за излучение в ультрафиолетовом диапазоне, сравнительный анализ результатов, представленных в [12] и данной работе, дает возможность предположить, что происхождение полос в обоих случаях схожее.

В литературе имеется ряд данных, касающихся полос ФЛ в области 370–440 нм. Согласно [4], полоса с $\lambda_{\max} \approx 404$ нм обусловлена присутствием кислорода в ZnS. Авторы [13] связывают полосу с $\lambda_{\max} = 405$ –415 нм, наблюдаемую в ZnO, с однократно положительно заряженным ассоциатом типа $(V_{Zn}' - V_{O}^{\bullet})^+$. Кроме того, данная полоса также может быть обусловлена присутствием Cl [13]. В работе [13] было показано, что полоса свечения, характерная для ZnS(Cl), с $\lambda_{\max} \approx 470$ нм является неэлементарной и включает полосу с $\lambda_{\max} = 405$ нм. Согласно [14], данная полоса обусловлена вакансиями V_S . Однако, согласно [15], полосы в области $\sim (390$ – $400)$ нм, обусловленные центрами, в состав которых входят однозарядные вакансии серы, при введении примеси хлора, йода, галлия, замещающих серу в решетке ZnS, исчезают. Поэтому, если согласиться с авторами [15], необходимо предположить, что в данном случае образуется излучательный центр, который можно связать с мелкими уровнями с глубиной залегания, близкой к энергии уровня V_S [16,17], но не связанными с V_S .

Как видно из приведенных результатов, несмотря на одинаковое количество и одинаковый состав легирующих компонент в шихте и одинаковые условия термообработки порошкообразного ZnS, спектры его люминесценции в зависимости от очередности легирования его CuCl и Ga существенно различаются. Прежде чем переходить к анализу такого поведения, необходимо отметить, что при увеличении концентрации доноров Ga происходит увеличение растворимости Cu в ZnS [4]. Таким образом, присутствие Ga может способствовать как росту концентрации примеси Cu при легировании медью ZnS, так и более плотному соседству атомов Cu друг с другом. Это в свою очередь должно привести к росту

количества центров излучения, обязанных ассоциации Cu_i с Cu_{Zn} . Вероятно, это главная причина, вызвавшая сдвиг максимума основной полосы ФЛ в исследуемых образцах в длинноволновую область. Меньший сдвиг максимума основной полосы ФЛ в образце, легированном сначала Ga, а затем CuCl, по сравнению с образцом, сначала легированным CuCl, а затем Ga, вероятно, обусловлен следующим. Медь в ZnS диффундирует по междоузлиям [4], а Ga, предварительно введенный в ZnS, перекрывает эти каналы „быстрой“ диффузии для Cu, тем самым понижая миграционную способность Cu и увеличивая высоту потенциальных барьеров на поверхности. Это в итоге приводит к более низкой концентрации меди, введенной в процессе легирования в ZnS. Кроме того, увеличение растворимости Cu в ZnS происходит с увеличением концентрации именно доноров Ga [4]. Если Ga при легировании сульфида цинка занимает другие положения, он может не только перекрывать каналы „быстрой“ диффузии для Cu, но и не способствовать ее растворимости в ZnS. В пользу этого говорят и данные, приведенные в работах [18–20]. Как было показано в [18], при совместном отжиге Ga и ZnS в отсутствие посторонних адсорбированных атомов на поверхности сульфида цинка, способных влиять на скорость диффузии и скорость замещения Zn галлием в ZnS, процессы встраивания атомов Ga в узлы решетки практически отсутствуют. Согласно [18], при отсутствии посторонних атомов адсорбция Ga в основном происходит на внутренней поверхности зерен ZnS с заполнением пор, трещин и т.д. Эти выводы хорошо согласуются с результатами настоящей работы. Как видно из анализа вышеприведенных результатов (см. таблицу), наиболее эффективное легирование галлием порошка ZnS, т.е. когда наибольшее количество атомов Ga заняло в решетке ZnS места Zn, происходит в случае введения Ga после CuCl. Именно в этом случае интенсивность полос излучения, обусловленных появлением ассоциатов Cu_i с Cu_{Zn} , оказывается наибольшей среди режимов однократной термообработки шихты, включающей Ga; другими словами, сдвиг основной полосы ФЛ в этом случае максимален. Еще больший сдвиг основной полосы ФЛ, а значит, и большая интенсивность этих полос, наблюдается только при повторном отжиге сульфида цинка, одновременно легированного CuCl и Ga.

Кроме того, хотелось бы отметить, что свой вклад в сдвиг максимума основной полосы ФЛ в длинноволновую область вносит падение эффективности излучения синих центров при дополнительном введении CuCl в ZnS : Ga и Ga в ZnS : CuCl. В случае введения Ga в ZnS : CuCl, вероятно, разрушаются комплексы, связанные с Cu^+ , а при введении CuCl в ZnS : Ga — комплексы $(V_{Zn}-Ga_{Zn})^-$. При совместном введении CuCl и Ga в ZnS эти комплексы в излучательной рекомбинации не проявляются, что хорошо видно из приведенных результатов.

4. Заключение

Таким образом, как видно из приведенных результатов, при получении люминофора ZnS : (CuCl,Ga) методом термолегирования очередность введения примесей, выполняющих роль активатора или соактиватора люминесценции ZnS, позволяет изменять положение основного максимума излучения в диапазоне от ~ 515 до ~ 550 нм. Данный эффект наблюдается, даже если выполняются условия применения в каждом отдельном случае одинаковых режимов отжига, одинакового количества и одинакового состава легирующих компонент, присутствующих в шихте.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке ООО „Технократ“.

Список литературы

- [1] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы*, под ред. Ю.В. Гуляева (М., Сов. радио, 1979). [Пер. с англ.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974)].
- [2] У.Х. Нымм. Деп. ВИНТИ, № 4219-80 (1980).
- [3] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [4] М. Авен, Д.С. Пренер. *Физика и химия соединений A^2B^6* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970). [Пер. с англ.: *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (N.Y., North-Holland Publishing company — Amsterdam, 1967)].
- [5] Н.П. Голубева, А.В. Лавров, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **138**, 157 (1983).
- [6] J.S. Prener, F.E. Williams. *J. Chem. Phys.*, **25**, 361 (1956).
- [7] М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972) [*Люминесценция и нелинейная оптика* (М., Наука, 1972)].
- [8] Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская, Н.П. Голубева, Н.А. Горбачева, З.П. Илюхина, Е.И. Панасюк, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972) [*Люминесценция и нелинейная оптика* (М., Наука, 1972)].
- [9] А.М. Немченко. ЖПС, № 22, 535 (1975).
- [10] В.И. Гавриленко, М.А. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [11] Г.Е. Архангельский, Н.Н. Григорьев, А.В. Лавров, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **164**, 103 (1985).
- [12] Ю.Ю. Бачериков, Н.В. Кицюк. Тр. 5-й Межд. науч.-техн. конф. „Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе“ (МЭПП) (Баку–Сумгаит, Азербайджан, 2005) с. 144.
- [13] Т.В. Бутхузи, А.Н. Георгобиани, Е. Зада-Улы, Б.Т. Эльтазаров, Т.Г. Хулордава. Тр. ФИАН, **182**, 140 (1987).
- [14] В.Ф. Туницкая, Т.Ф. Филина, Е.И. Панасюк, З.П. Илюхина. ЖПС, **14** (2), 239 (1971).
- [15] Л.С. Лепнев, Е.И. Панасюк, В.Ф. Туницкая. Тр. ФИАН, **138**, 135 (1983) [*Люминесценция кристаллов* (М., Наука 1983)].
- [16] А.Н. Георгобиани, Л.С. Лепнев, Е.И. Панасюк, В.Ф. Туницкая. Тр. ФИАН, **182**, 3 (1987).

- [17] З.П. Илюхина, Е.И. Панасюк, В.Ф. Туницкая, Т.Ф. Филина. Тр. ФИАН, **59**, 38 (1972) [*Люминесценция и нелинейная оптика* (М., Наука 1972)].
- [18] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. ФТП, **38** (9), 1025 (2004).
- [19] Yu.Yu. Bacherikov, S.V. Optasyuk, V.E. Rodionov, A.A. Stadnik. Functional Mater., **11** (2), (347) (2004).
- [20] Ю.Ю. Бачериков, Н.В. Кицюк, С.В. Оптасюк, А.А. Стадник. ФТП, **39** (3), 316 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Variation of color properties of the ZnS : (CuCl,Ga) luminophor by changing the sequence of doping with CuCl and Ga

Yu.Yu. Bacherikov, N.V. Kitsyuk

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

Abstract The influence of the sequence of doping with CuCl and Ga during the thermal doping of ZnS on the luminescence characteristics of luminophor is studied. The processes of Ga and CuCl diffusion in ZnS are analyzed and the role of these impurities in the formation of light-emitting centers in ZnS : (CuCl,Ga) is discussed. It is shown that by varying the sequence of doping one can adjust the color coordinates ($X = 0.242-0.351$, $Y = 0.555-0.551$) of the luminophor ZnS : (CuCl,Ga) and the intensity of the luminescent band ($\lambda_{\max} = 404$ nm).