

PACS: 73.61.Ga, 81.40.-z

Я.М. Кривошеев, А.Г. Петренко, А.И. Бажин

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПУЧКА ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

Донецкий национальный университет  
83055, г. Донецк, ул. Университетская, 24

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2003 года

*Исследованы спектры отражения, поглощения, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ZnS, ZnO до и после облучения пучком ионов гелия низких энергий. Показано, что к анализу вносимых изменений можно подходить с единых теоретических позиций при рассмотрении соединения типа MeX.*

Действие облучения на полупроводниковые материалы проявляется в изменении их электрофизических [1], оптических [2,3], механических [4] и других свойств. Ответственны за эти изменения как первичные процессы образования простейших дефектов (вакансий и междоузельных атомов), так и вторичные, отражающие характер накопления ассоциаций простейших дефектов с примесями и другими несовершенствами кристаллической решетки. Следовательно, результат облучения определяется тем набором радиационных дефектов, которые вводятся в кристалл и устойчивы при данной температуре.

Интерпретация сложных явлений, протекающих при облучении, требует прежде всего изучения механизма образования свободных (раздельных) вакансий и междоузельных атомов, а также процессов, имеющих место при возникающей перестройке энергетической структуры образца.

Облучение твердых тел ионами сопровождается электронным возбуждением мишени и, как следствие, ионolumинесценцией, которая зависит от многих факторов (состояния поверхности, фазового состава, стехиометрии и наличия адсорбированных частиц) и вследствие этого несет информацию о кристалле. В результате ионного облучения на поверхности и в объеме исследуемого образца возникают колебательно-возбужденные состояния [5] вблизи и выше порога диссоциации. Такие состояния могут возникать и на поверхности в результате гетерогенных химических реакций. В данном случае основным каналом аккомодации энергии является фононный, электронный же будет играть существенную роль для образцов с системой мелких электронных ловушек, а процесс облучения будет способствовать появлению мелких акцепторных центров. Концентрация последних достигает предель-

ного значения при увеличении интегрального потока ионов. Изучение радиационных дефектов в бинарных соединениях осложняется по многим причинам. Наиболее влиятельной из них является наличие широкого набора неконтролируемых примесей, энергетический спектр которых разнообразен и недостаточно изучен. Глубокие примесные уровни доступны при облучении (из-за смещения уровня Ферми к середине запрещенной зоны) и могут быть приняты за радиационные дефекты.

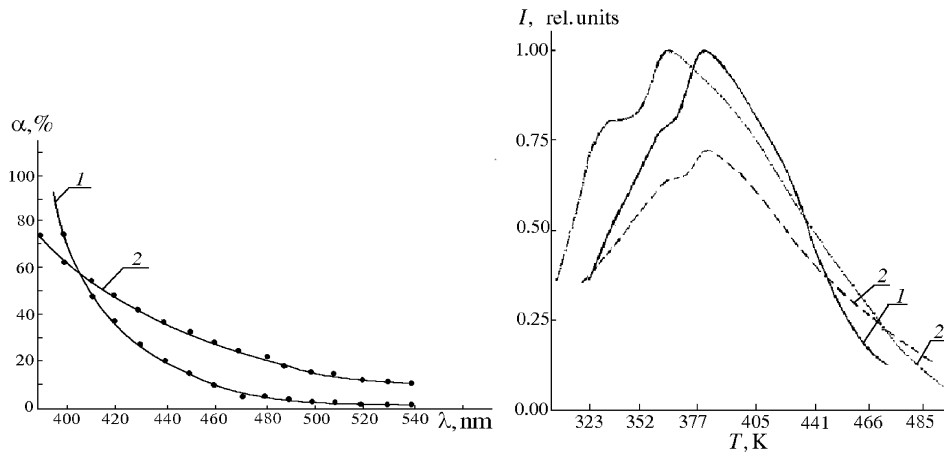
Цель данной работы – исследование процессов направленной трансформации оптических свойств перспективных люминофоров (ZnS и ZnO) пучком ионов низких энергий, а также изучение возможностей применения метода ионолюминесценции для преобразования энергетической структуры люминофоров и управляемого изменения стехиометрического состава образца.

### Методика исследований

Оптические свойства ZnO и ZnS исследовались на примере изучения ТСЛ, сопоставления полученных данных с результатами по фотолюминесценции (ФЛ), а также исследования спектров отражения и поглощения ZnO и ZnS до и после облучения ионами He<sup>+</sup> с средней энергией 4 keV и плотностью тока пучка  $j = 21 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ . Образцы ZnO и ZnS представляли собой поликристаллические порошки, полученные в НИИ люминофоров и особо чистых веществ (Ставрополь, Россия). Также сравнивались спектры ТСЛ до и после облучения ионами гелия, указанная средняя энергия которых позволяла выбирать режим возбуждения, не вызывающий существенного искажения кристаллической решетки. Спектры отражения исследовались на базе установки, собранной на основе спектрофотометра СФ-4 с приставкой зеркального отражения ПЗО-1. Измерения производились относительно ВеО (эталон), а соответствующие спектры нормировались к спектральной чувствительности установки. Исследование спектров поглощения проводилось на спектрофотометре СФ-4.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

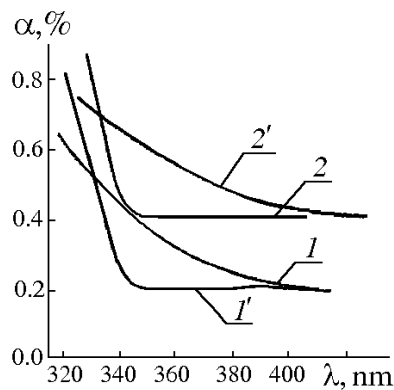
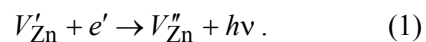
На рис. 1 представлен характер изменения коэффициента поглощения  $\alpha$  для ZnS при воздействии облучения пучком ионов He низких энергий. Анализируя зависимости 1 и 2, можно быстро установить, что внедрение ионов He в решетку ZnS даже при небольших энергиях пучка приводит к существенной перестройке энергетической структуры и изменению стехиометрического состава образца. Это подтверждается характером изменения ТСЛ после облучения для тех же образцов (рис. 2), а также хорошим согласием с результатами наших более ранних исследований ФЛ [6]. Аналогичные изменения наблюдались в спектре коэффициента  $\alpha$  для ZnO для двух образцов с различной стехиометрией (рис. 3). Обсудим и проанализируем полученные результаты.



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\alpha$  в зависимости от длины волны  $\lambda$  до (кривая 1) и после (2) облучения ионами гелия

**Рис. 2.** Кривые ТСЛ двух образцов (кривые 1 и 2) ZnS с различной стехиометрией и условиями приготовления,  $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$ ; 2' – образец 2 облучен ионами гелия

Одной из первых работ, посвященных люминесценции сульфида цинка после внедрения ионов, является [7]. Нами же производилось более мягкое возбуждение с указанной выше энергией с целью предотвратить значительное искажение решетки и в то же время внести существенные изменения в дефектную структуру образца и проследить динамику их влияния на стехиометрию и люминесцентные свойства ZnS и ZnO. Так, спектр поглощения для образца ZnS, снятый до облучения, для соответствующей энергии дает значение  $2.95 \text{ eV}$  ( $\lambda_m = 420 \text{ nm}$ ), которое при сопоставлении с результатами по ФЛ дает основание предположить, что с этой энергией связан центр свечения. Последний включает в себя вакансию цинка с излучением кванта света согласно реакции



**Рис. 3.** Спектры зависимостей коэффициента  $\alpha$  от длины волны  $\lambda$  для двух образцов ZnO до (кривые 1, 2) и после (1', 2') облучения ионами гелия

Анализ же пика ТСЛ с учетом формул, полученных в [8] (при сопоставлении с ФЛ), показывает, что преобладающим типом дефектов для образца ZnS являются вакансии серы  $V''_{\text{S}}$ . Численный расчет формы полосы ФЛ для ZnS максимальной интенсивности подтверждает, что полоса неэлементарна и имеет дуплетную структуру, поэтому спектр ФЛ данного образца исследуем согласно методике [9]. Предположим, что элементарные полосы, составляющие сложный спектр ФЛ, имеют гауссову форму. При проведенном разложении методом Аленцева–Фока перейдем от

функции распределения интенсивностей люминесценции к вероятностной функции распределения значений  $E_{\max}$ , что позволяет за счет уменьшения меры неопределенности (значения полуширины) вычислить некоторые (общие для этих двух функций) параметры элементарных полос. Примем значение ширины запрещенной зоны для сульфида цинка  $E_g = 3.96$  eV и результаты проведенных расчетов представим в виде таблицы.

Таблица

Анализ спектра ФЛ для ZnS

Номер полосы	$I$ , rel. units	$E_{\max}$ , eV	$\lambda$ , nm	$\frac{E_{\max}}{E_g} = \varepsilon$	$\varepsilon^2$	$\delta$ , eV
1	0.08	3.10	400	0.78	0.61	0.20
2	0.10	2.90	428	0.78	0.53	0.20
3	0.22	2.70	460	0.68	0.46	0.34
4	1.00	2.36	525	0.60	0.36	0.23
5	0.22	2.07	600	0.52	0.27	0.09
6	0.24	1.98	625	0.50	0.25	–

При анализе результатов, представленных в таблице, была построена зависимость в координатах  $\varepsilon^2$ ,  $\delta$  (где  $\delta$  – ширина полосы излучения на полувысоте), из которой следует, что с достаточной степенью точности расчетные точки ложатся на прямую линию, которая хорошо аппроксимируется уравнением

$$\varepsilon^2 + \frac{\delta}{\delta_\alpha} = 1. \quad (2)$$

При этом величину  $\delta_\alpha$  определим из тангенса угла наклона прямой к оси  $\delta$ :  $\delta_\alpha = 0.32$  eV. Элементарные соображения позволяют предположить, что физический смысл величины  $\delta_\alpha$  состоит в двойном расстоянии между полосами дуплета, структуру которого имеют наиболее интенсивные полосы в сложном спектре ФЛ.

Проанализируем далее спектр поглощения для образца ZnS, подвергнутого облучению. В результате получаем значение соответствующей энергии  $E = 2.7$  eV ( $\lambda = 458$  nm), которое можно сопоставить с внутрицентровым переходом между вакансиями серы и цинка  $V_{Zn}^\times$ . Облучение ионами ZnS привело к тому, что максимум полосы ТСЛ (рис. 2, кривая 2') сместился в область более низких температур при той же длине волны  $\lambda_{\max} = 525$  nm, давая максимальный вклад в спектр ФЛ после облучения. Это обстоятельство говорит нам о том, что внедрение ионов He в решетку ZnS привело к возрастанию доли внутрицентровых переходов между  $V_S^\bullet$  и  $V_{Zn}^\times$ . В предположении пропорциональной деформации, производимой внедряющимися ионами, можно сделать вывод об изменении расстояния между полосами дуплетов

соответствующих полос сложного спектра ФЛ облученного ZnS в сторону увеличения. Анализ характера произошедших изменений показывает наличие радиационного улучшения люминесцентных свойств ZnS.

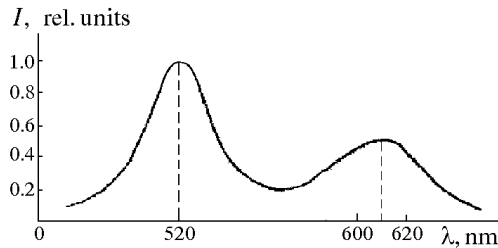
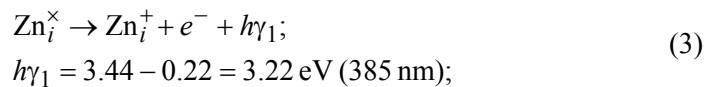


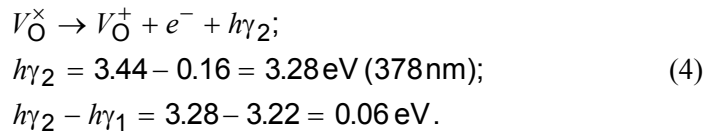
Рис. 4. Спектр фотолуминесценции ZnO образца 1 до облучения

Проведенный анализ спектров поглощения, представленных на рис. 4, позволяет прийти к заключению о наличии в ZnO аналогичной деформации, вносимой ускоренными ионами. При этом мы получаем следующие значения для соответствующей энергии:  $E = 3.44$  eV (образцы ZnO до облучения),  $E = 3.13$  eV (образец 1 после облучения),  $E = 2.78$  eV (образец 2 после облучения). При сопоставлении этих результатов с данными по ФЛ приходим к таким выводам:

1) возникновение полосы 385 nm (УФ) можно связать с ионизацией междоузельного цинка (как это предполагается по литературным данным):



2) возникновение второй полосы в УФ-области объясняется следующим образом:



Величина 0.06 eV согласуется с экспериментальными данными по исследованию кристалла ZnO при низких температурах ( $T = 100\text{--}180$  К). Природа возникновения второго пика в УФ-области предлагается нами впервые. При комнатных температурах эти полосы отсутствуют в результате ионизации мелких доноров  $\text{Zn}_i^{\times}$ ,  $V_{\text{O}}^{\times}$ .

Полоса  $h\nu_2$  является внутрицентральной, а переход электрона с уровня  $V_{\text{O}}^{\times}$  на  $V_{\text{O}}^{+}$  будет описываться соответствующей энергией:

$$h\nu_2 = 2.16 - 0.16 = 2.0 \text{ eV } (\lambda = 620 \text{ nm}). \quad (5)$$

Полосу  $h\nu_1$  мы связываем с переходом электрона с уровня  $E_C$  на уровень  $V_{\text{O}}^{2+}$  (520 nm).

Анализ значений для облученных образцов при учете теоретических расчетов [10] позволяет сделать вывод о накоплении междоузельного цинка и

увеличении доли внутрицентровых переходов по реакции (4) вследствие уменьшения высоты потенциального барьера из-за удаления хемосорбированного кислорода и радиолиза решетки.

### Выводы

1. Экспериментальные исследования спектров отражения, поглощения, ТСЛ до и после облучения пучком ионов низких энергий показали возможность использования мягкого режима возбуждения для направленной трансформации оптических свойств перспективных люминофоров, а также возможность описания происходящих при этом процессов с единой теоретической точки зрения.

2. Впервые дана новая трактовка полосы УФ-пика в спектре для ZnO, природа которого является внутрицентральной.

3. Сравнительный анализ характера происходящих изменений в энергетических структурах ZnS и ZnO показывает подобный механизм влияния ускоренных ионов на решетку соединений. Это дает основание сделать вывод о целесообразности исследования оптико-люминесцентных свойств и их изменения под ионным пучком такого материала, как ZnS + ZnO.

1. М.М. Михайлов, Изв. вузов. Физика № 7, 94 (1984).
2. Е.М. Малиненко, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, ДонГУ, Донецк (1984).
3. В.С. Вавилов, А.А. Клюев, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, Р.Р. Резванов, Е.К. Сушкевич, ФТТ **39**, 1526 (1997).
4. Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, А.С. Москвин, Т.А. Белых, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, ФТТ **40**, 418 (1998).
5. А.И. Бажин, Д.В. Гранкин, Вестник ДонНУ. Сер. А № 1, 249 (2002).
6. А.Г. Милославский, Н.В. Сунцов, ФТВД **7**, № 2, 94 (1997).
7. M.R. Brown, A.F.J. Cox, W.A. Shavel, J.M. Williams, Solid State Commun. **9**, 37 (1971).
8. Я.М. Кривошеев, А.И. Бажин, Н.В. Сунцов, Вестник ДонНУ. Сер. А № 1, 229 (2002).
9. А.В. Бобыль, М.К. Шейнкман, УФЖ **23**, 945 (1978).
10. А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, ФТТ **40**, 2213 (1998).

*Y.M. Krivosheev, A.G. Petrenko, A.I. Bazhin*

### MODIFICATION OF PROPERTIES OF PERSPECTIVE PHOSPHORS INFLUENCED BY LOW-ENERGY ION BEAM

The spectra of reflection, occluding, thermally stimulated luminescence (TSL) of ZnS, ZnO before and after the irradiation by beam of helium ions of low energies are investigated. It is shown, that it is possible to approach the analysis of happening changes from unified idealized standpoints when considering such compounds as MeX.

**Fig. 1.** Absorption spectra  $\alpha$  depending on wavelength  $\lambda$  before (curve 1) and after (2) irradiation by helium ions

**Fig. 2.** TSL curves for two samples (curves 1 and 2) of ZnS with different stoichiometry

and conditions of preparation,  $\lambda_{\max} = 525$  nm; 2' – the sample 2 is irradiated by helium ions

**Fig. 3.** Spectra of factor  $\alpha$  dependence on wavelength  $\lambda$  for two samples of ZnO before (curves 1, 2) and after (1', 2') irradiation by helium ions

**Fig. 4.** Spectrum of ZnO photoluminescence, sample 1 before irradiation