

铒离子注入的硫化锌的退火研究*

虞 家 琪 F. J. Bryant
(长春物理研究所) (英国 Hull 大学物理系)

提 要

研究了100—700℃退火过程中铒离子注入的 ZnS 的光谱变化,从而分析了退火过程中发光中心的演变和缺陷的运动。

一、引 言

硫化锌和其他 II-VI 族化合物半导体中稀土离子的发光一直使人感兴趣。关于硫化锌中化学掺杂的稀土离子的光谱性质已经有不少报道^[1-3]。但是由于掺杂的困难和光谱的复杂性,这方面的进展受到阻碍。

过去数年中对 II-VI 族化合物中注入稀土离子的研究使得掺杂不再是难题了^[4]。在前一篇工作中^[5],我们已指出,低能量和低剂量注入配之以低温退火(~ 100 — $\sim 350^\circ\text{C}$),使得硫化锌中稀土离子的光谱大为简化。用这种方法,使得 ZnS 中两种基本的 Er^{3+} 离子发光中心得以鉴别出来。中心 A 是处于填隙位置的 Er^{3+} 离子,中心 B 是处于 Zn 替位位置的 Er^{3+} 离子。作者试制了铒离子注入的 ZnS 发光二极管,在室温下得到 Er^{3+} 离子的特征发射^[6]。本文研究退火过程中铒离子注入的 ZnS 的光谱变化,从而分析退火过程中发光中心的演变和缺陷的运动。

二、实 验 方 法

ZnS 晶体是用 Bridgman 方法在 $\sim 7 \times 10^6 \text{Pa}$ 氩气下生长的,或者是用气相输运法生长的。实验所用样品除特别注明外,均为前者。

已知用不同价态的稀土离子注入到 II-VI 族化合物中,退火后样品的光谱特性相似^[7],所以我们用一次离化的 ^{166}Er 作离子注入。注入剂量 5×10^{13} — 5×10^{14} 离子/ cm^2 ,束流 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,能量 50 keV。注入时样品贴在靶室的冷指上,退火温度逐次升高。每次退火后样品冷却到名义温度 4.2K,测阴极射线光谱。

阴极射线光谱的激发条件是 $250 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 10kV。发光经 800Hz 机械斩波后,经 1 米光栅单色仪分光,色散为 $16 \text{ \AA}/\text{mm}$,分光后信号用光电倍增管,锁相放大器检测,记录。

* 1979 年 12 月 3 日收到。

三、实验结果

适当退火后样品在 4.2K 下可见区有四组发射谱线, 分别在 665nm, 551nm, 411nm 和 385nm 附近, 它们分别对应于 Er^{3+} 离子从激发态 ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$ 到基态 ${}^4I_{15/2}$ 的特征发射^[8]. 这证明注入的 Er^{3+} 离子退火后变成具有光学活性的 Er^{3+} 离子.

退火前, 注入 5×10^{13} 离子/ cm^2 的样品没有可检测的 Er^{3+} 发射, 注入 5×10^{14} 离子/ cm^2 的样品在 551nm 附近有一弱的没有明显结构的带. 在 100°C 以上退火后 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 发射谱线开始出现. 图 1 是低浓度注入的样品的光谱, 由三组谱线组成, 每组包含几条互

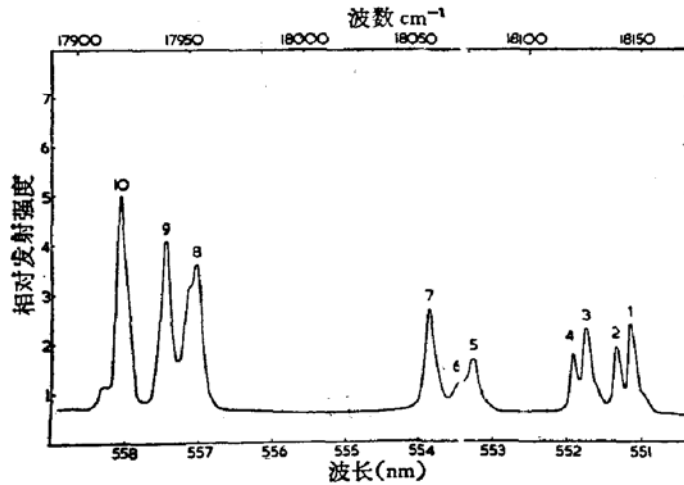


图 1 ZnS:Er^{3+} 发射光谱, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 4.2K. 注入剂量 5×10^{13} 离子/ cm^2 . 退火温度 284°C

相靠近的谱线. 谱线 1, 3, 7, 9 来自具有立方对称性的发光中心 A, 它是处于填隙位置的 Er^{3+} 离子, 被四个最近邻 S^{2-} 离子和六个次近邻 Zn^{2+} 离子包围, S^{2-} 离子有约 6% 的向内弛豫^[6].

注入 5×10^{14} 离子/ cm^2 的样品具有相似的光谱, 只是谱线间的重迭较为严重.

在 300°C 以上退火相应于发光中心 A 的谱线强度减弱, 同时在 562nm 附近出现一组新谱线, 如图 2 所示. 在前一篇工作中^[6], 已经鉴别出谱线 11, 12, 13 来自具有立方对称

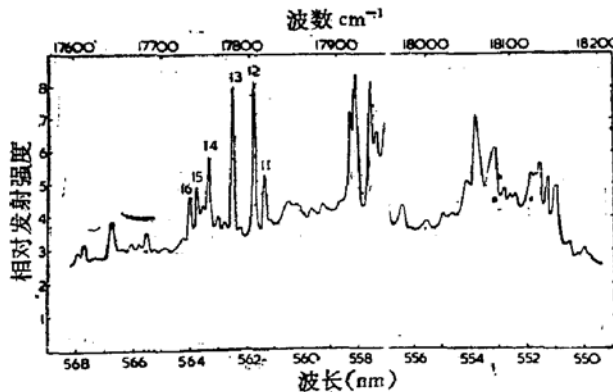


图 2 ZnS:Er^{3+} 发射光谱, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 4.2K. 注入剂量 5×10^{14} 离子/ cm^2 . 退火温度 345°C

性的发光中心 B, 铟离子处于替位位置, 被 4 个最近邻 S^{2-} 离子包围, 有约 5% 的向内弛豫.

400°C 以上退火后, 在相应于发光中心 A 的区域发射谱线演变成两个带, 中心分别在 553nm 和 560nm (图 3). 在中心 B 的区域, 原来的发射线演变为几条不同波长的窄谱线, 和短波侧的两个宽带形成鲜明的对比.

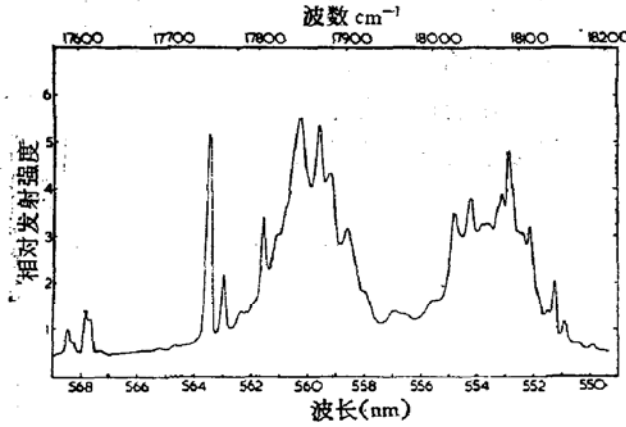


图 3 ZnS:Er³⁺ 发射光谱, $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$, 4.2K. 注入剂量 5×10^{14} 离子/cm². 退火温度 425°C

在 500°C 以上退火, 从短波侧的两个宽带里出现一些新的发射线 (图 4). 宽带背景相对变弱. 和长波侧的谱线相比, 短波侧相应于原发光中心 A 区域的谱线结构不那么清晰.

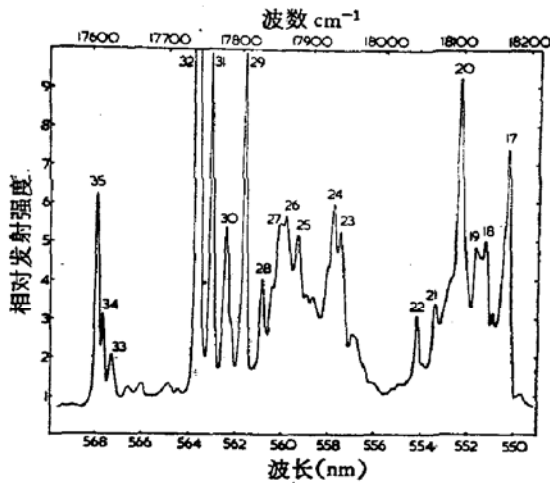


图 4 ZnS:Er³⁺ 发射光谱, $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$, 4.2K. 注入剂量 5×10^{14} 离子/cm². 退火温度 550°C

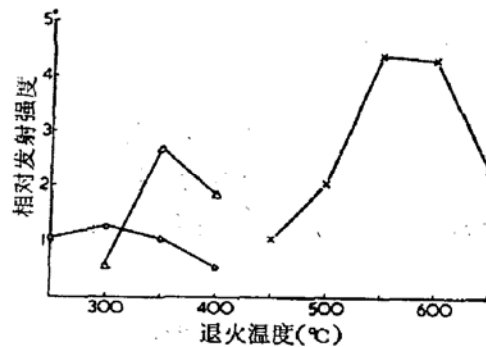


图 5 退火温度对 ZnS:Er³⁺ $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ 发射强度的影响. ○——发射线 7; △——发射线 13; ×——发射线 30

图 5 中用发射线 7 和发射线 13 代表发光中心 A 和 B 的退火行为. 进一步退火, 中心 A 和 B 消失, 发射线 30 等出现.

四、 讨 论

一直到 700°C 的退火温度范围可以分为 4 个区域, <300°C, 300—400°C, 400—500°C, 500—700°C. 每个区域发生不同的热动力学过程, 形成不同的发光中心.

图 1 是在第一温度区域退火后的光谱。发射线 1, 3, 7 和 9 已表明来自发光中心 A。谱线 2, 4, 5, 6, 8, 10 和谱线 1, 3, 7, 9 具有相似的分裂型式, 但位置有移动, 这一基本事实说明他们来自和发光中心 A 类似的发光中心, 具有相同的近邻和次近邻离子。如果近邻和次近邻离子不同, 则晶体场的对称性和强度也将不同, 谱线的分裂型式和分裂的大小将和发光中心 A 不同。这些中心不是由处于六角结构区域的 Er^{3+} 离子形成的。因为在六角结构位置, Er^{3+} 离子的对称性是 C_{3v} , 分裂型式将和立方对称时不一样。另外, 结构分析表明六角成份少于 10%。这些中心的来源有两种可能性, 一是受远邻缺陷扰动的填隙 Er^{3+} 离子, 二是处于硫化锌多型态区域的填隙 Er^{3+} 离子。在多型态区域, 填隙位置上的 Er^{3+} 离子具有和发光中心 A 相同的近邻和次近邻离子, 不同的远邻离子。在这两种情况下, 谱线将保持和发光中心 A 基本相同的分裂型式, 但因为远邻离子、缺陷不同, 谱线有移动。注入剂量增大辐射损伤产生的缺陷增多, 谱线 2, 4, 5, 6, 8, 10 有增强的趋势, 并且在它们附近出现一些新谱线, 谱线间重叠变得严重。考虑到这一现象, 谱线 2, 4, 5, 6, 8, 10 来自受远邻缺陷扰动的填隙 Er^{3+} 离子的可能性较大。谱线 2, 4, 5, 6, 8, 10 的相对强度在不同的样品里有变化。从谱线 8, 10 的不对称形状以及在高分辨光谱里可以看出它们分别由几条相距很近的谱线组成, 这些说明它们来自几种中心。

上述分析意味着 $<300^\circ\text{C}$ 退火, 晶体中原来存在的缺陷以及辐射损伤产生的缺陷没有显著的运动, 不参与发光中心的组成, 只起远邻扰动的的作用。这一点受到下列事实的支持: 用 Bridgman 方法和气相输运方法生长的 ZnS , 经同样条件的离子注入, 在低于 300°C 退火后, 光谱基本相似, 然而在 500°C 以上退火后, 光谱截然不同。

100°C 退火前没有可检测的 Er^{3+} 离子发射或者只有微弱的没有很好的结构的谱线, 而 100°C 以上退火后出现由窄谱线组成的有很好结构的光谱。这说明在此退火区域, 晶体中发生的过程主要是晶格弛豫, 辐射损伤部分恢复。

在第二温度区域 ($300-400^\circ\text{C}$) 退火后, 发射谱线 11, 12, 13, 14, 15, 16 出现 (图 2)。已知发射线 11, 12, 13 来自发光中心 B^[6]。它是处于 Zn 替位位置的 Er^{3+} 离子, 被四个最近邻 S^{2-} 离子包围。根据和上面类似的分析, 发射线 14, 15, 16 可能是来自受远邻缺陷扰动的发光中心 B。

第一、二温度区域内形成的发光中心具有立方对称性的一个证据是没有发现强度随温度增加的谱线。如果发光中心具有低于立方的对称性, $^4S_{3/2}$ 能级将分裂成两个子能级, 从上子能级向基态跃迁的谱线的强度将随样品温度从 4.2K 增高而增强。

在 $300-350^\circ\text{C}$ 退火, 发光中心 A 的强度随退火温度升高而下降, 而发光中心 B 的强度随退火温度升高而增强。发射强度和退火温度的关系满足 $I = I_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ 图 6。从

发射线 11, 12, 13 确定的发光中心 B 的形成能为 0.88eV, 从发射线 7 确定的发光中心 A 的分解能为 0.86eV。这两个能量非常接近, 说明发生的过程很可能是处于填隙位置的 Er^{3+} 离子进入附近的 Zn 空位。因而发光中心 A 的分解能等于发光中心 B 的形成能。这一行为和 Yb^{3+} 离子注入的 CdTe 和 ZnTe 一样^[6]。 Yb^{3+} 离子处于填隙位置的 I 类中心转变为 Yb^{3+} 离子处于替位位置的 II 类中心, I 类中心的分解能非常接近 II 类中心的形成能。

第三温度区域(400—500℃)退火破坏了原来的发光中心. 在原发光中心A的区域, 发射线演变为两个中心在553nm和560nm的宽带. 这两个带的位置在不同样品里不变.

但这两个宽带里露头出来的尖峰在不同样品里是不同的. 这说明缺陷有强烈运动, 在Er³⁺离子周围形成一定程度的无序, 谱线位移, 互相重叠形成宽带.

500℃以上退火后光谱变得很复杂. 图4中发射线30和31的强度随样品温度从4.2K上升而增强. 这说明他们来自具有低对称性的发光中心, Er³⁺离子近邻或次近邻位置上有缺陷. 在低对称性晶体场里⁴S_{3/2}能级分裂成两个子能级, 从上子能级到基态的发射强度将随温度上升而增强. 而在立方对称晶体场里,⁴S_{3/2}能级不分裂, 因而没有上述现象.

高温退火后, 缺陷参与发光中心形成的另一个证据是下列现象. Bridgman方法生长的晶体比气相输运法生长的ZnS单晶有更多的点缺陷和层错, 气相输运法生长的ZnS单晶含有运输气体离子, 两种单晶的原始缺陷和杂质不同. 但是, 在400℃以下退火, Bridgman方法生长的晶体和气相输运生长的晶体具有非常相似的光谱. 然而在500℃以上退火后, 尽管离子注入和退火的条件一样, 他们的光谱却非常不一样, 见图4和图7. 这说明在400℃以下退火缺陷没有参与发光中心的形成. 在500℃以上退火, 离子注入过程中产生的辐射损伤缺陷大部分消失, 晶

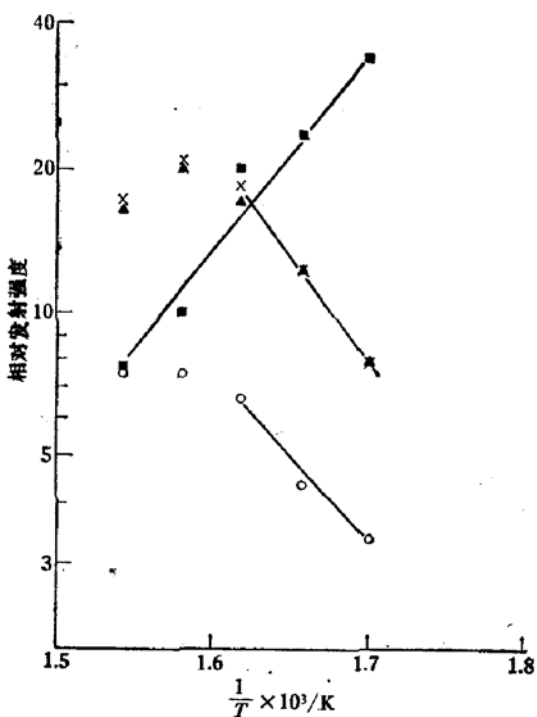


图6 发射谱线强度的对数和退火温度的倒数1/T的关系

■——发射线7; ○——发射线11;
×——发射线12; △——发射线13

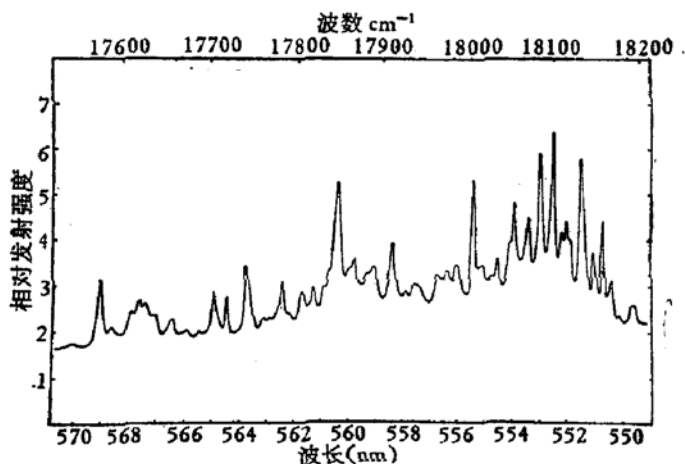


图7 ZnS:Er³⁺ 发射光谱, ⁴S_{3/2}—⁴I_{15/2}, 4.2K. 气相输运生长的ZnS晶体. 注入剂量5×10¹⁴离子/cm². 退火温度550℃

体生长过程中产生的原始缺陷参与发光中心的形成。不同方法制备的晶体有不同的缺陷形态,因而形成不同的发光中心,光谱不同。

从图 1—图 4 可见 561nm 短波侧的谱线结构不如 561nm 长波侧的谱线结构清晰,背景较强,重叠较严重,谱线较宽。400—500°C 退火,这种差别最明显。这是因为 561nm 短波侧的谱线来自 Er^{3+} 离子处于填隙位置形成的发光中心。561nm 长波侧的谱线来自 Er^{3+} 离子处于替位 Zn^{2+} 离子位置形成的中心。在前一种情况下,出现“+3”多余的电荷,晶格受的扰动大, Er^{3+} 离子附近将会出现多种形态的缺陷与之进行电荷补偿。在后一种情况下只有 +1 多余电荷,晶格所受的扰动小得多。

五、结 论

研究了铒离子注入的 ZnS 的退火行为和光谱变化。发现在 300°C 以下退火发生的过程主要是晶格弛豫,损伤恢复,而不是缺陷运动。形成 Er^{3+} 离子处于填隙位置,承受或未受远邻缺陷扰动的发光中心 A。

在 300—400°C 退火,发光中心 A 转变成为发光中心 B,缺陷开始运动。

400—500°C 退火,缺陷强烈运动, Er^{3+} 离子周围出现一定程度的无序,发光中心 A 和 B 分解。500°C 以上退火,缺陷和 Er^{3+} 离子结合形成复杂中心。

稀土离子光谱对周围环境的变化很敏感,因而可作为监测基质晶格中缺陷运动和结构变化的手段。

参 考 文 献

- [1] Anderson, W. W., Razi, S. and Walsh, D. J., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1153(1965).
- [2] Chase, E. W., Hepplewhite, R. J., Krupka, D. C. and Kahng, D., *J. Appl. Phys.*, **40**, 2512(1969).
- [3] Brown, M. R., Cox, A. F. J., Shand, W. A. and Williams, J. M., *Solid State Comm.* **9**, 1(1971).
- [4] Bryant, F. J., 将发表。
- [5] Yu, C. C. and Bryant, F. J., *J. Luminescence* **13/19**, 841(1979).
- [6] Yu, C. C. and Bryant, F. J., *Solid State Comm.* **28**, 835(1978).
- [7] Nahum, J., and Bryant, F. J., *J. Luminescence* **11**, 299(1976).
- [8] Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (New York, Interscience) p. 298.

ANNEALING STUDIES OF ERBIUM-IMPLANTED ZnS

Yu Jiaqi

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences)

F. J. Bryant

(Department of Physic. Hull University)

Abstract

Changes of the characteristic emission spectra of Er^{3+} implanted ZnS after annealing treatments at the temperature range of 100—700°C have been studied and the evolution of luminescence centers and the migration of defects have been analyzed.