

Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига

© Н.Е. Корсунская[¶], Ю.Ю. Бачериков, Т.Р. Стара, В.П. Кладько, Н.П. Баран, Ю.О. Полищук, А.В. Кучук, А.Г. Жук, Е.Ф. Венгер

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 16 мая 2012 г. Принята к печати 31 мая 2012 г.)

Методами люминесценции, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской дифракции исследованы особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего отжига. Полученный порошок представляет собой микрористаллы ZnS преимущественно гексагональной фазы, $(80 \pm 5)\%$. Установлено, что после синтеза Mn присутствует не только в виде неравномерно распределенной примеси в микрористаллах ZnS, но также в виде нанокристаллов металлического Mn. Термический отжиг при 800°C приводит к дополнительному легированию ZnS из металлического Mn, перераспределению внедренного Mn по объему микрористаллов, а также к окислению ZnS. В то же время соотношение кубической и гексагональной фаз не изменяется. Показано, что отжиг вызывает уменьшение концентрации дефектов, ответственных за полосы возбуждения люминесценции, соответствующие переходам из основного в возбужденные состояния иона Mn^{2+} . В результате отжига происходит также изменение размера области когерентного рассеяния рентгеновского излучения и интенсивности пиков в спектре возбуждения люминесценции с длинами волн 375 и 395 нм. Обсуждаются причины этих изменений и природа соответствующих полос.

1. Введение

Сульфид цинка, легированный различными примесями, является важным материалом для оптоэлектронных приборов, излучающим в широкой области спектра. В частности, легирование ZnS примесью меди используется для получения сине-зеленого свечения [1,2], а легирование Mn — для получения оранжевого излучения [3]. При этом примесь может вводиться либо диффузионно с поверхности в ранее синтезированный материал, либо непосредственно в процессе синтеза.

Очевидно, что существенным фактором, определяющим люминесцентные свойства фосфоров, является распределение примеси в материале. Эта проблема достаточно хорошо изучена и описана в литературе для пленок и монокристаллов ZnS [4,5]. В то же время для порошкообразного материала эти вопросы исследованы значительно меньше, хотя такой материал широко используется для получения люминофоров. В частности, для порошкообразного ZnS, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), такие сведения практически отсутствуют. В то же время этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами получения ZnS с точки зрения энергопотребления, экологической безопасности и себестоимости. Кроме того, он позволяет получать как монокристаллы, так и порошкообразный материал, включая наноразмерный ZnS, и производить их легирование непосредственно в процессе роста.

Отметим, что, поскольку СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, его особенностью является высокая температура в процессе синтеза ZnS ($2500\text{--}3000^\circ\text{C}$). Это приводит к кристаллизации соединений, образующихся в процессе синтеза,

что позволяет использовать для исследования фазового состава полученного материала рентгеноструктурный анализ.

В данной работе представлены результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения люминесценции (СВЛ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской дифракции (РД) образцов порошкообразного ZnS, полученного методом СВС и легированного марганцем в процессе синтеза, а также влияния на эти характеристики термического отжига.

2. Методика эксперимента

Исследованный ZnS : Mn был синтезирован методом СВС при температурах, обеспечивающих процесс взаимодействия серы и цинка [6–8], и легирован в процессе выращивания из шихты, содержащей MnCl. Соотношение исходных материалов в массовых долях составляло: Zn — 63%, S — 34%, MnCl — 1%. Последующий термический отжиг при 800°C проводился в течение 240 мин в лабораторной кварцевой печи. Доступ атмосферы к отжигаемому порошку ограничивался газовым затвором из гранулированного угля. Как было показано ранее [9], на характеристики образцов может влиять время нагрева образца до температуры отжига t_h . Поэтому при отжигах время t_h варьировалось в пределах от 5 до 240 мин.

Спектры ФЛ и СВЛ регистрировались при комнатной температуре на установке СДЛ-2. СВЛ измерялись при возбуждении излучением ксеноновой лампы ДКСШ-150 через монохроматор МДР-12, а спектры ФЛ — при возбуждении излучением азотного лазера с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм. Исследования рентгеновской дифракции проводились на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert-MRD ($\text{CuK}\alpha$, длина волны

[¶] E-mail: kors@isp.kiev.ua

$\lambda = 0.15418$ нм) в геометрии Брегга–Брентано. Размер областей когерентного рассеяния D_{hkl} (hkl — индексы Миллера отражающих плоскостей) определялся по формуле Шеррера $D_{hkl} = 0.9\lambda/\beta_{hkl} \cos \theta$, где λ — длина волны излучения, β_{hkl} — угловая ширина рефлекса на полувысоте, θ — угловое положение пика. Для более точного определения β_{hkl} проводилась аппроксимация пиков функцией псевдо-Войта (Pseudo-Voigt). Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре на установке Varian E-12. Частота модуляции составляла 100 кГц, а амплитуда модуляции 0.1–0.2 мТл.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Фотолюминесценция

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исходного и отожженных образцов ZnS : Mn. Как видно из рисунка, до отжига спектр ФЛ порошкообразного ZnS : Mn состоит из трех полос с максимумами на длинах волн $\lambda_{\max} = 455, 584$ и 630 нм. Поскольку интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 584$ нм изменялась при отжигах значительно слабее интенсивности других полос (в пределах 30%, что находится в пределах погрешности юстировки), спектры на рис. 1 нормированы на эту полосу.

Широкая доминирующая в спектре полоса с $\lambda_{\max} \approx 584$ нм является характерной для ZnS, легированного Mn. Согласно литературным данным [10–14], она состоит из набора индивидуальных полос с $\lambda_{\max} = 557, 578, 600$ нм, обусловленных различной локализацией примесных атомов Mn в кристаллической решетке ZnS. Полосу с $\lambda_{\max} = 600$ нм связывают с ионами Mn^{2+} в октаэдрических междоузлиях, а полосу с $\lambda_{\max} = 578$ нм — с ионами Mn^{2+} вблизи дислокаций или точечных дефектов [10,11]. Что касается природы полосы с $\lambda_{\max} = 557$ нм, то большинство авторов [10–14] считает, что она обусловлена центрами, образованными ионами марганца, локализованными в подрешетке цинка в местах сильных нарушений решетки. В некоторых работах [15,16] предполагается, что полоса излучения с $\lambda_{\max} = 557$ нм также является сложной и обусловлена излучением нескольких центров, находящихся в тетраэдрических узлах кристаллической решетки сульфида цинка, окруженных дефектами.

Полоса ФЛ с $\lambda_{\max} = 630$ нм обычно наблюдается в сильно легированных образцах, и авторы [17] связывают ее с переходами в ионе Mn^{2+} в фазе α -MnS.

Самая коротковолновая полоса, с $\lambda_{\max} \approx 455$ нм, присутствующая в спектре ФЛ ZnS : Mn, по-видимому, является сложной. Согласно литературным данным, в этой области спектра в ФЛ ZnS наблюдаются следующие полосы: SA-полоса с $\lambda_{\max} \approx 505$ нм [18], полоса с $\lambda_{\max} = 496$ нм, связанная с центром-ассоциатом ($V_{Zn}Cl_S$) [19,20], полосы с $\lambda_{\max} = 405$ и 466 нм, связанные с V_S и Zn_i соответственно, а также полосы с $\lambda_{\max} \approx 404$ и 435 нм, обусловленные присутствием кислорода в ZnS [3,21].

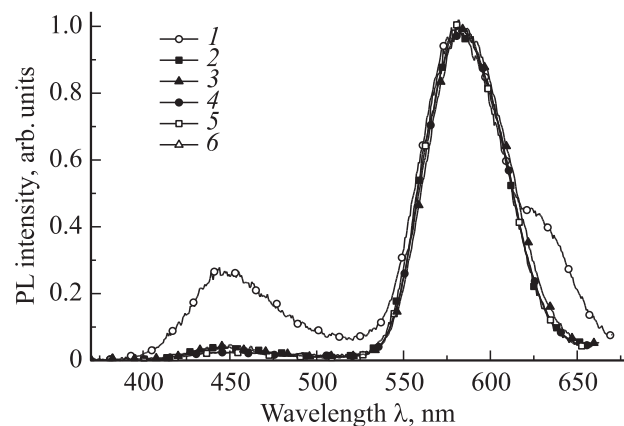


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) исходного (1) и отожженных (2–6) образцов ZnS : Mn. Время нагрева печи до температуры отжига, мин: 2 — 15, 3 — 30, 4 — 60, 5 — 120, 6 — 240.

После отжига интенсивность полос с $\lambda_{\max} = 455$ и 630 нм существенно уменьшается, причем полоса с $\lambda_{\max} = 630$ нм не проявляется в спектре. Отметим, что эти изменения практически не зависят от времени нагрева печи до температуры отжига.

На рис. 2, а представлены СВЛ, соответствующие максимуму полосы 579 нм, для неотожженного и отожженных образцов без их пересчета на аппаратную функцию установки. Поскольку коротковолновые крылья спектров вплоть до положения края зона-зонного возбуждения практически не меняются вследствие отжига, нормировка СВЛ была произведена по краю зона-зонного возбуждения. Как видно из рис. 2, а, в СВЛ неотожженного образца можно выделить следующие полосы: $\lambda_{\text{ex}} = 364, 396, 417, 467$ и 492 нм.

Согласно [2,22], полосы при ~ 364 и ~ 396 нм можно связать с переходами с участием примеси Cu в кислородных скоплениях. В частности, авторы [2,23], считают, что это переходы с уровня акцептора Cu_{Zn} в зону проводимости и с уровня Cu_{Zn} на уровень Cu_i соответственно. Отметим, что положение этих полос зависит от содержания кислорода [23], а их присутствие в нашем случае может быть обусловлено неконтролируемой примесью меди, сопутствующей MnCl. Остальные особенности СВЛ соответствуют известным из литературы полосам поглощения в ионе Mn^{2+} [11,24] и соответствуют переходам из основного состояния иона 6A_1 в возбужденные состояния ${}^4T_1, {}^4T_2, {}^4E_1, {}^4A_1$. По-видимому, полоса при 396 нм содержит также одну из „марганцевых“ полос (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$) с $\lambda_{\text{ex}} = 391$ нм.

Следует отметить, что излучение иона Mn является сенсibilизированным, т. е. энергия возбуждающего света поглощается одними центрами (сенсibilизаторами), роль которых в ZnS : Mn могут выполнять близко расположенные дефекты, в том числе Mn_{Zn}, Cl, O и др., и затем уже передается излучающему иону марганца (активатору) [18]. При этом, если полоса поглощения дефектами перекрывается с полосами поглощения излучающими ионами Mn, а также при их возбуждении

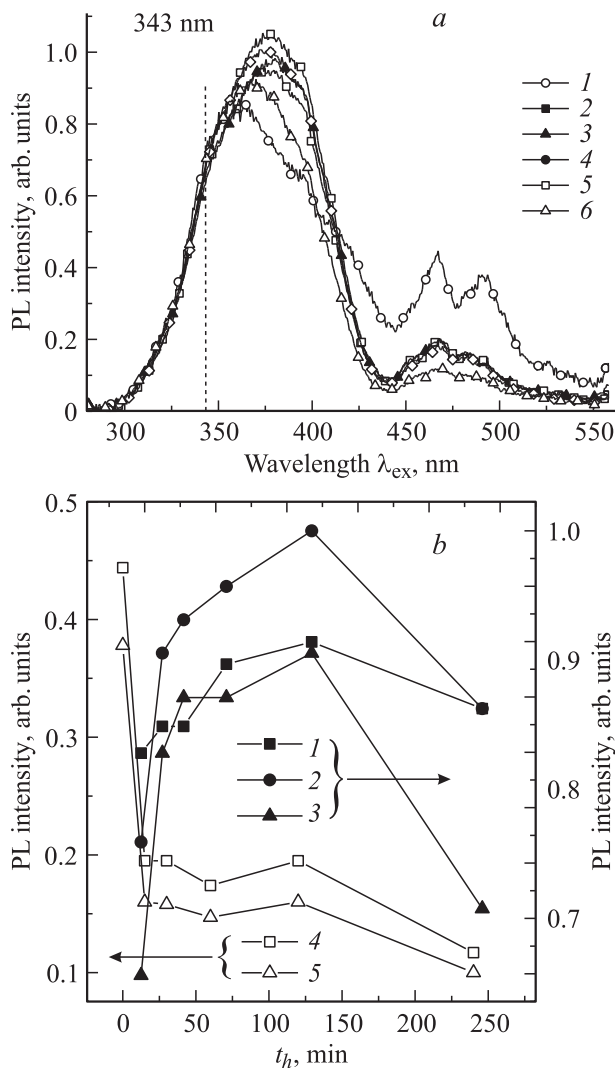


Рис. 2. *a* — спектры возбуждения фотолюминесценции (PL) неотожженного (1) и отоженных (2–6) образцов ZnS : Mn. Время нагрева печи до температуры отжига, мин: 2 — 15, 3 — 30, 4 — 60, 5 — 120, 6 — 240. *b* — зависимости интенсивности фотолюминесценции (PL) ZnS : Mn при возбуждении излучением с $\lambda_{ex} = 362$ (1), 375 (2), 395 (3), 467 (4), 491 нм (5) от t_h . Точка $t_h = 0$ соответствует неотожженному образцу.

через Mn_{Zn} , в СВЛ будут проявляться „марганцевые“ полосы.

После отжига интенсивность „марганцевых“ полос уменьшается, и эти изменения слабо зависят от времени нагревания печи до температуры отжига (рис. 2, *b*, кривые 4, 5). В то же время СВЛ в области 350–400 нм зависит от t_h . В частности, при отжиге появляется полоса при $\lambda_{ex} = 375$ нм. На рис. 2, *b* приведены зависимости интенсивности ФЛ при возбуждении светом с длинами волн $\lambda_{ex} = 362$, 375 и 395 нм от t_h (кривые 1–3). Как видно, интенсивность ФЛ при таком возбуждении сначала возрастает, а затем при $t_h = 240$ мин уменьшается. Однако для $\lambda_{ex} = 362$ нм эти изменения незначительны и обусловлены, по-видимому, вкладом полос с $\lambda_{ex} = 375$

и 395 нм, интенсивность которых изменяется значительно сильнее.

3.2. Рентгеновская дифракция

Результаты исследований фазового состава порошкообразного ZnS : Mn методом рентгеновской дифракции приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, *a*, исходный порошок состоит в основном из неравновесной гексагональной (вюрцит) и равновесной кубической (цинковая обманка) фаз ZnS. Более сильные рефлексы от гексагональной фазы свидетельствуют о ее доминирующей роли, что является характерным для порошков ZnS с большой концентрацией Mn. Вклад гексагональной фазы, оцененный методом, описанным в [25], составляет $(80 \pm 5)\%$ и практически не изменяется после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$. Кроме того, в исходном порошке присутствуют также кубическая фаза чистого Mn (пик при $2\theta \approx 43.3^\circ$). Средний размер кристаллитов Mn составляет $D \approx (40 \pm 5)$ нм. Несмотря на то что отжиг не приводит к изменению соотношения между гексагональной и кубической фазами ZnS, он вызывает ряд преобразований в спектрах дифракции. В частности, после отжига (независимо от t_h) исчезает рефлекс от кристаллического Mn и появляются рефлексы от гексагональной фазы ZnO. Это свидетельствует о том, что отжиг приводит к исчезновению нанокристаллов Mn, а также к окислению ZnS, вызванному присутствием кислорода в атмосфере, при которой отжигались порошки.

Как видно из рис. 3, *b*, рефлексы от гексагональной фазы ZnS имеют тонкую структуру (состоят из ряда дискретных пиков), что свидетельствует о дискретном распределении межплоскостных расстояний (параметра решетки) кристаллитов. Это распределение вызвано, по-видимому, наличием областей с разной степенью деформации решетки ZnS, которая связана, вероятнее всего, с разной концентрацией Mn в них. Из рис. 3, *b* также следует, что отжиг при $t_h = 240$ мин приводит к более однородному распределению параметра решетки кристаллитов ZnS. При этом также наблюдается изменение пиковой интенсивности и ширины на полувысоте некоторых рефлексов гексагональной фазы ZnS, что связано с влиянием отжига на размер областей когерентного рассеяния (ОКР).

На рис. 4, *a* более детально представлено влияние отжига на размер (D) ОКР гексагональной фазы ZnS. Видно, что независимо от рефлекса при увеличении времени нагрева образца до температуры отжига D сначала уменьшается, достигая минимума, а потом увеличивается. Однако количественные изменения размера ОКР для разных рефлексов сильно различаются. В частности, для рефлексов от граней (100) и (002) уменьшение D с ростом t_h незначительно, в то время как последующее возрастание более резкое. В то же время для рефлексов (101) и (102) наблюдается обратная зависимость (резкий спад до минимума и слабое возрастание после). Таким образом, значительное уменьшение D в направлениях $[10\bar{1}1]$ и $[10\bar{1}2]$ при малых t_h , а также

увеличение D почти в 2 раза в направлениях $[0001]$ и $[10\bar{1}0]$ при $t_h = 240$ мин указывают на анизотропный характер изменений этого параметра. Нужно отметить,

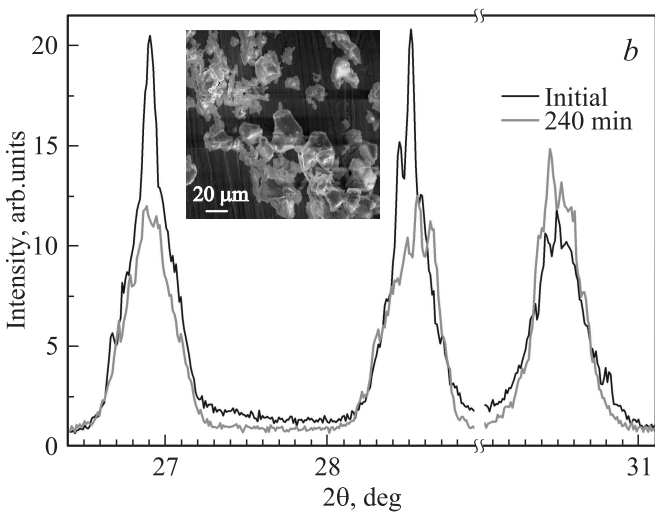
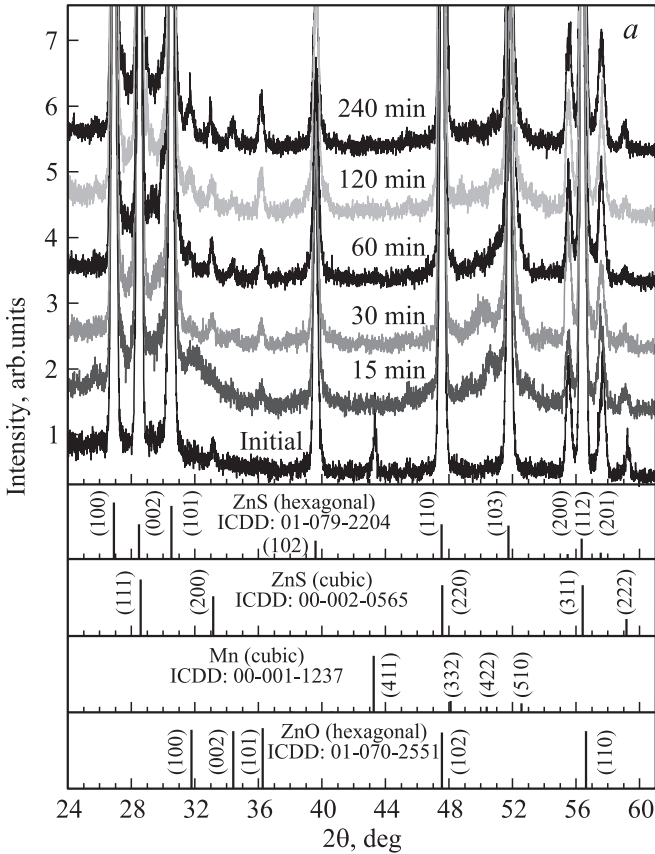


Рис. 3. *a* — спектры рентгеновской дифракции порошкообразного ZnS : Mn до и после отжига при 800°C для времен нагрева печи до температуры отжига в интервале от 15 до 240 мин, а также штрих-диаграммы для кубических (ZnS, Mn) и гексагональных (ZnS, ZnO) фаз; *b* — увеличенный фрагмент рентгенограммы порошкообразного ZnS : Mn до и после отжига при 800°C для времени нагрева 240 мин; на вставке — изображение порошка ZnS : Mn, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

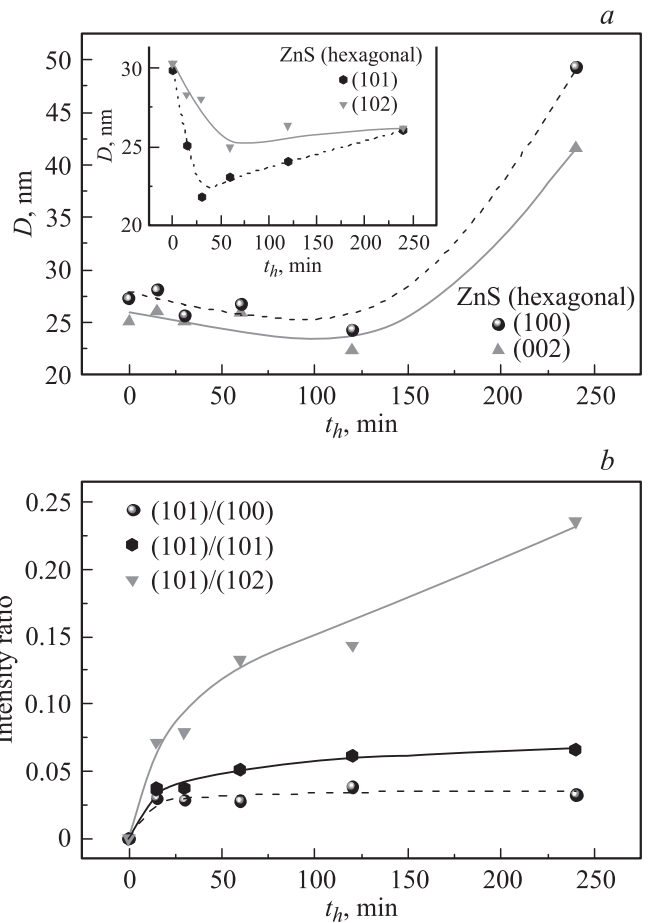


Рис. 4. Зависимости от t_h размера областей когерентного рассеяния (D) гексагональной фазы ZnS (*a*) и отношения интенсивности рефлекса (101) ZnO к интенсивностям рефлексов (100), (101) и (102) гексагональной фазы ZnS (*b*). $t_h = 0$ соответствует неотожженному образцу.

что размер области когерентного рассеяния кубической фазы ZnS с ростом t_h меняется незначительно и составляет $D = (30 \pm 5)$ нм. Из рис. 4, *b* следует, что окисление ZnS наиболее значительно при малых t_h и зависит гексагональной фазы ZnS.

3.3. Электронный парамагнитный резонанс

Дифференциальные спектры ЭПР исходного и отожженного (при $t_h = 15$ мин) образцов представлены на рис. 5. Спектр исходного образца (кривая 1) состоит из широкой линии, на фоне которой прописывается шестерка линий, характерная для парамагнитных центров Mn^{2+} (Mn_{Zn}). Кроме того, в нем присутствует слабо выраженная структура, которая также может быть связана с центрами Mn^{2+} . Поскольку в исследуемых образцах кроме гексагональной фазы присутствует небольшое количество кубической, можно предполагать, что наблюдаемый набор линий связан с центрами Mn_{Zn} в двух фазах ZnS. При этом слабо выраженная структура соответствует кубической фазе.

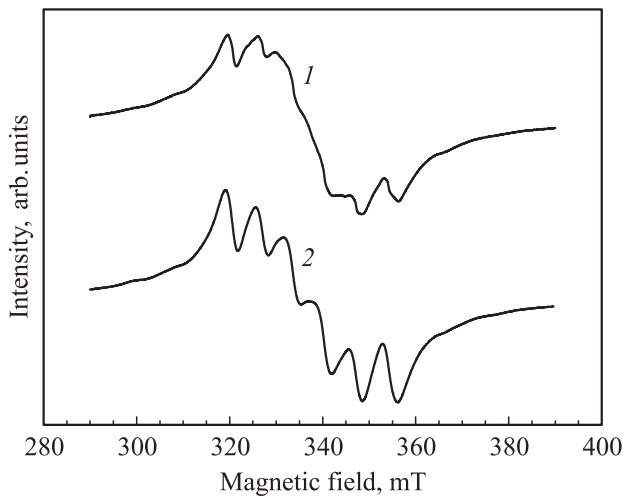


Рис. 5. Дифференциальные спектры ЭПР исходного (1) и отожженного (2) образцов. $t_h = 15$ мин.

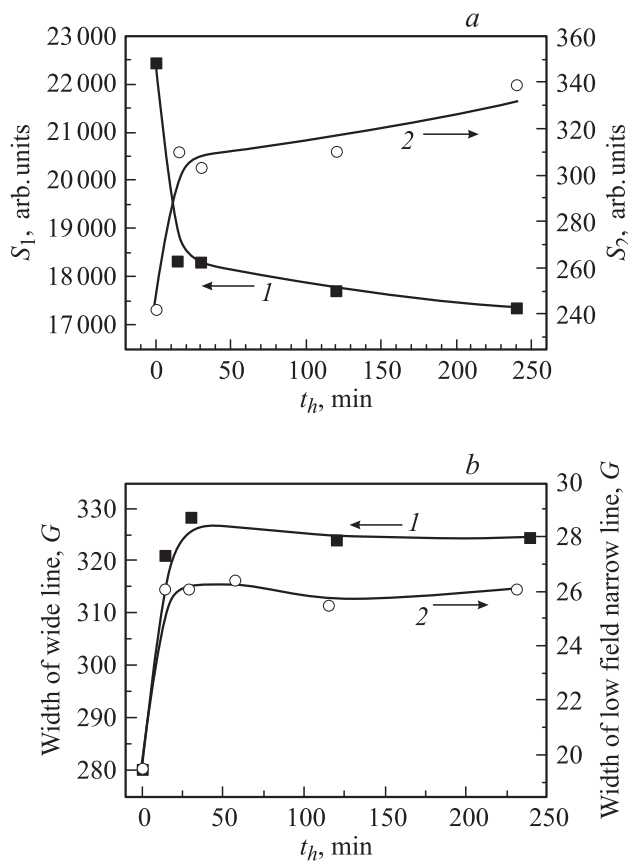


Рис. 6. Зависимости площадей под кривыми (а) и полуширин (б) широкой (1) и узких (2) линий от t_h . $t_h = 0$ соответствует неотожженному образцу.

После отжига (кривая 2) интенсивность широкой линии уменьшается, а интенсивность линий от центров Mn^{2+} увеличивается, при этом слабо выраженная структура, присутствующая до отжига, не проявляется. Этот факт, а также величины константы сверхтонкого

взаимодействия и фактора спектроскопического расщепления, свидетельствуют о том, что наблюдаемый после отжига спектр ЭПР от центров Mn^{2+} соответствует центрам Mn_{Zn} в сульфиде цинка гексагональной модификации. Большая ширина этих линий обусловлена значительной концентрацией Mn в зернах. Отметим, что в отожженных образцах вид спектров ЭПР не зависит от t_h .

На рис. 6, а приведены зависимости от t_h площади, охватываемой широкой линией (S_1), и суммы площадей под узкими линиями (S_2), полученные из разложения интегральных спектров. Как видно из рисунка, S_1 и S_2 существенно изменяются в результате отжига, но гораздо слабее зависят от t_h .

Изменения интенсивностей широкой и узких линий сопровождаются увеличением их ширины. На рис. 6, б приведены значения ширины на полувысоте (далее — полуширина) широкой линии, определенные из разложения интегральных спектров, и полуширины низкочастотной линии от центров Mn^{2+} , определенной из дифференциальных спектров до и после отжига. Как видно из рисунка, полуширина линий существенно изменяется в результате отжига и практически не зависит от t_h , что согласуется со слабой зависимостью от t_h величин S_1 и S_2 .

Отметим, что спектр ЭПР, подобный описанному (суперпозиция широкой линии и шестерки уширенных линий от центров Mn^{2+}), наблюдался в порошкообразном ZnS, в который вводился 1 мол% Mn [26]. При увеличении содержания Mn полуширина шестерки узких линией увеличивалась, а их интенсивность уменьшалась, и при 5 мол% наблюдалась только широкая линия, полуширина которой уменьшалась с ростом концентрации вводимого Mn [26]. Увеличение полуширины узких линий с ростом концентрации вводимого Mn объясняется доминирующей ролью магнитного диполь-дипольного взаимодействия между центрами, в то время как появление широкой линии при увеличении концентрации Mn обусловлено увеличением роли обменного взаимодействия [26].

Существенно, что площадь широкой линии изменяется в результате отжига значительно сильнее, чем сумма площадей узких. Можно назвать две возможные причины этого. Во-первых, возможно, что основная часть внедренного Mn находится в другом зарядовом состоянии с большим орбитальным моментом (например, в междоузлиях) и вследствие быстрой спин-решеточной релаксации не регистрируется при комнатной температуре. Во-вторых, при больших концентрациях Mn может образовываться антиферромагнитные пары, которые не дают сигнала ЭПР.

4. Обсуждение результатов

Как видно из результатов исследования РД, при легировании ZnS марганцем в процессе СВС вводимая примесь не только входит в ZnS, но и присутствует

в исследуемых образцах в виде нанокристаллов Mn. Отжиг приводит к исчезновению рентгеновского рефлекса металлического Mn. При этом одновременно увеличивается сигнал ЭПР от центров Mn_{Zn} в ZnS. Поскольку испарение Mn мало вероятно при $800^\circ C$, можно предполагать, дополнительное легирование зерен ZnS из нанокристаллов Mn при отжиге, что и является одной из причин роста сигнала ЭПР. С другой стороны, одновременно с ростом сигнала ЭПР от центров Mn_{Zn} уменьшается интенсивность связанного с Mn широкого сигнала ЭПР, а также интенсивность полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 630$ нм, приписываемой переходам в ионах Mn^{2+} в фазе α -MnS.

Присутствие двух сигналов ЭПР, связанных с Mn, свидетельствует о наличии в исследуемых образцах областей с разной его концентрацией. При этом широкий сигнал соответствует областям с более высокой концентрацией [26]. Эти области могут в принципе представлять собой как области твердого раствора $Zn_xMn_{1-x}S$, так и включения металлического Mn или соединения MnS.

Поскольку рефлекс РД, обусловленный нанокристаллами металлического марганца, после отжига исчезает, а интенсивность широкой линии ЭПР уменьшается лишь на $\sim 20\%$, можно полагать, что эта линия не связана с металлическим марганцем. Что касается фазы MnS, то она не наблюдалась в спектрах РД. Кроме того, измерение спектров ЭПР порошка MnS показало, что полуширина регистрируемой линии (~ 15 мТл) существенно меньше полуширины линии, наблюдающейся в исследованных образцах (~ 30 мТл). Поэтому широкую линию логично связать со скоплениями Mn в ZnS (кластерами Mn), в которых ионы Mn расположены на больших расстояниях, чем в случае MnS. Эти скопления расположены, очевидно, в более сильно легированных областях, представляющих собой твердый раствор $Zn_xMn_{1-x}S$, что согласуется с данными работы [26], в которой широкая линия наблюдалась при концентрации вводимого Mn $> 1\%$. С этими же областями можно, очевидно, связать и полосу ФЛ с $\lambda_{max} = 630$ нм. Дополнительным аргументом против ее связи с фазой α -MnS является то, что, по данным [17], в α -MnS не наблюдается полоса люминесценции, связанная с Mn. Поскольку в твердых растворах компоненты распределяются неравномерно, возможно, что полоса с $\lambda_{max} = 630$ нм связана с включениями, соответствующими пределу растворимости Mn в ZnS.

Уменьшение интенсивности широкого сигнала ЭПР после отжига при одновременном увеличении интенсивности сигнала, обусловленного „изолированными“ центрами Mn_{Zn} , означает, что после синтеза примесь Mn распределена в объеме зерна неравномерно, а отжиг приводит к ее частичному перераспределению. Это согласуется с изменением полуширин широкой и узких линий. Действительно, рост полуширины широкой линии свидетельствует об уменьшении концентрации Mn в более сильно легированных областях, а рост полуширины узких линий — об увеличении концентрации в менее легированных. С уменьшением концентрации Mn в

сильно легированных областях связано, по-видимому, и уменьшение интенсивности полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 630$ нм. Следует отметить: несмотря на то что при отжиге происходит увеличение концентрации центров Mn_{Zn} , интенсивность полосы с $\lambda_{max} \approx 584$ нм изменяется незначительно. Это может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из них может быть то, что основная часть встроившегося в решетку ZnS марганца находится в ненарушенной решетке и поэтому не люминесцирует. Другой причиной может быть то, что в ЭПР регистрируются центры Mn_{Zn} во всем объеме зерен, в то время как методом ФЛ регистрируются центры только в их приповерхностной области вследствие большого коэффициента поглощения возбуждающего света. Наконец, возможно также концентрационное тушение ФЛ.

Таким образом, после синтеза примесь, во-первых, не входит в зерно полностью и, во-вторых, она распределена в объеме зерна неравномерно. Эти особенности обусловлены, очевидно, сильной неравновесностью самого процесса синтеза и могут быть частично устранены термическим отжигом.

Отжиг, однако, приводит и к другим изменениям в системе дефектов. В частности, при отжиге уменьшается интенсивность „марганцевых“ полос в СВЛ. Поскольку после отжига концентрация Mn_{Zn} в зернах ZnS возрастает (ЭПР), а интенсивность „марганцевых“ полос уменьшается, то они, очевидно, не связаны с передачей возбуждения от центров Mn_{Zn} центрам свечения, а обусловлены присутствием других дефектов. Рост концентрации внедренного в зерна Mn не позволяет также приписать уменьшение интенсивности этих полос увеличению расстояния между центрами свечения и другими дефектами, участвующими в их возбуждении. Поэтому можно полагать, что уменьшение интенсивности „марганцевых“ полос в СВЛ обусловлено уменьшением концентрации этих дефектов.

Отжиг приводит также к уменьшению вклада в спектр ФЛ полосы с $\lambda_{max} = 455$ нм. Поскольку при отжигах увеличивается концентрация Mn_{Zn} , уменьшение интенсивности полосы с $\lambda_{max} = 455$ нм можно было бы объяснить встраиванием Mn в вакансии Zn, если существенный вклад в эту полосу дают центры самоактивированного свечения, включающие V_{Zn} . Оказалось, однако, что интенсивность полосы с $\lambda_{max} = 455$ нм уменьшается не только при термических отжигах, но и при длительном хранении образцов на воздухе, когда концентрация центров ЭПР Mn^{2+} (Mn_{Zn}) не изменяется. Поэтому для выяснения причин уменьшения интенсивности полосы с $\lambda_{max} = 455$ нм требуются дальнейшие исследования.

При отжиге происходит также изменение вклада дефектов, обуславливающих полосы СВЛ с $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм, а также изменение размера ОКР в гексагональной фазе ZnS. Существенно, что, интенсивность полос с $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм, а также величина D немонотонно зависят от t_h .

Следует отметить, что размер ОКР гексагональной фазы ZnS, $\sim (25-50)$ нм, существенно меньше размера

зерен ZnS, $\sim (5-50)$ мкм, оцененного методом сканирующей электронной микроскопии. Следовательно, внутри зерен присутствует значительное количество межкристаллитных границ. Блочная структура зерен подтверждается также тонкой структурой пиков рентгеновской дифракции. С ростом t_h сначала D уменьшается, а затем возрастает, что свидетельствует о конкуренции двух процессов. Поскольку при отжигах происходит зависящее от t_h окисление ZnS, уменьшение D можно связать с уменьшением размеров блоков ZnS за счет образования ZnO. Увеличение D можно объяснить увеличением размера одних блоков и исчезновением других, что приводит к уменьшению числа межкристаллитных границ. Мы предполагаем, что анизотропная миграция этих границ, которая, по-видимому, является термически активированным процессом, и приводит к значительному увеличению D в направлениях $[0001]$ и $[10\bar{1}0]$ при больших t_h . Это подтверждается изменением тонкой структуры соответствующих рефлексов (ростом их интенсивности и уменьшением в них числа дискретных пиков). Отметим, что подобные процессы миграции и исчезновения межкристаллитных границ наблюдались в нанокристаллических материалах под действием приложенных механических напряжений [27] и объяснялись стимулированной напряжениями миграцией и последующей аннигиляцией границ блоков.

Как видно из рис. 4, *b*, окисление ZnS также имеет анизотропный характер, который сохраняется при увеличении t_h . Поэтому разное по величине уменьшение D при малых t_h в разных кристаллографических направлениях, очевидно, связано с анизотропным окислением кристаллитов ZnS.

Конкуренция процессов окисления и увеличения размеров блоков может приводить к немонокотному изменению количества протяженных дефектов с ростом t_h . При окислении происходит образование границ раздела ZnO/ZnS, а при изменении размеров блоков — уменьшение числа межкристаллитных границ. Это коррелирует с немонокотным изменением интенсивности пиков СВЛ $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм. Их интенсивность возрастает, когда доминирует процесс, способствующий увеличению количества протяженных дефектов, и уменьшается, когда их количество уменьшается (D возрастает). Это позволяет предположить, что эти пики обусловлены дефектами вблизи границ раздела ZnO/ZnS или межкристаллитных границ.

5. Заключение

Исследованы спектры ФЛ, возбуждения ФЛ, ЭПР и рентгеновская дифракция порошкообразного ZnS : Mn, полученного методом СВС и легированного в процессе синтеза, а также влияние на эти характеристики отжига при 800°C . Показано, что исходные образцы представляют собой смесь гексагональной и кубической фаз ZnS с содержанием гексагональной фазы $\sim 80\%$ и состоят из зерен размером $5-50$ мкм. Образцы содержат

также нанокристаллические включения металлического Mn. Как показывает присутствие в спектрах ЭПР двух типов сигналов, обусловленных Mn, после синтеза примесь распределена в зернах неравномерно. Областям с повышенной концентрацией Mn соответствует широкая линия ЭПР, характерная для Mn_{Zn} в твердых растворах ZnMnS, также полоса ФЛ с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм.

Отжиг приводит к дополнительному легированию зерен из металлического Mn, перераспределению примеси по объему зерна, а также к окислению ZnS. Первые два процесса практически не зависят от времени нагрева образца до температуры отжига, в то время как доля окисла увеличивается с ростом t_h . Показано, что отжиг вызывает уменьшение концентрации дефектов, ответственных за полосы возбуждения люминесценции, соответствующие переходам из основного в возбужденные состояния иона Mn^{2+} . В результате отжига происходит также изменение размера ОКР и интенсивности пиков СВЛ с $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм. Показано, что величина D и интенсивность пиков СВЛ с $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм немонокотно зависят от t_h . Предполагается, что изменение D обусловлено конкуренцией процессов окисления и исчезновения границ блоков. На основании полученных зависимостей сделан вывод, что пики СВЛ с $\lambda_{ex} = 375$ и 395 нм обусловлены дефектами, расположенными вблизи протяженных дефектов.

Список литературы

- [1] Л.А. Громов, В.А. Трофимов. ЖФХ, **55**(10), 2629 (1981).
- [2] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. ФТП, **42**(9), 1039 (2008).
- [3] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [4] Y.V. Vorobiev, S.J. Sandoval, J.G. Hernandez, S.V. Kozitsky, R.V. Zakharchenko, V.N. Zakharchenko. *Superficies y Vacio*, **8**, 37 (1999).
- [5] М.К. Самохвалов, Р.Р. Давыдов. Письма ЖТФ, **28** (24), 58 (2002).
- [6] И.Э. Молодецкая, С.В. Козицкий, Д.Д. Полищук. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **27** (6), 1142 (1991).
- [7] Ю.В. Воробьев, В.Н. Захарченко, С.В. Козицкий. Квант. электрон. (Киев), **4**, 73 (1995).
- [8] S.V. Kozytckyy, V.P. Pysarsky, D.D. Polishchuk. *Phys. Chem. Sol. State*, **4** (4), 749 (2003).
- [9] Yu.Yu. Bacherikov, I.S. Golovina, N.V. Kitsyuk, M.A. Mukhlyo, V.E. Rodionov, A.A. Stadnik. *J. Func. Mater.*, **11** (2), 343 (2004).
- [10] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. ЖПС, **55**, 452 (1991).
- [11] М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев, И.М. Черненко. ЖПС, **67**, 208 (2000).
- [12] Н.Д. Борисенко, Б.А. Полежаев. ЖПС, **53** 1020 (1990).
- [13] Н.Д. Борисенко, В.И. Клименко, Б.А. Полежаев. ЖПС, **50**, 475 (1989).
- [14] W. Busse, H. Gumlish, R.O. Tornqvist, V. Tanninen. *Phys. Status. Solidi A*, **76**, 553 (1983).
- [15] М.Ф. Буланый, А.А. Горбань, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. Изв. вузов. Физика, **12**, 66 (2002).

- [16] W. Busse, H.-E. Gumlich, A. Geoffroy, R. Parrot. Phys. Status Solidi B, **93**, 591 (1979).
- [17] N. Karar, F. Singh, B.R. Mehta. J. Appl. Phys., **95** (2), 656 (2004).
- [18] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **17** (2), 261 (1972).
- [19] В.Ф. Туницкая, Т.Ф. Филина, Е.И. Панасюк, З.П. Илюхина. ЖПС, **14** (2), 239 (1971).
- [20] *Физика и химия соединений A^2B^6* , под ред. М. Авена, Дж. Пренера (М., Мир, 1970).
- [21] Т.В. Бутхузи, А.Н. Георгобини, Е. Зада-Улы, Б.Т. Эльтазаров, Т.Г. Хулордава. Тр. ФИАН, **182**, 140 (1987).
- [22] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. ФТП, **43** (2), 174 (2009).
- [23] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Г. Галстян. ФТП, **42** (2), 131 (2008).
- [24] В.Ф. Агекян. ФТТ, **44** (11), 1921 (2002).
- [25] Y.T. Nien, I.G. Chen, C.S. Hwang, S.Y. Chu. J. Electroceram., **17**, 299 (2006).
- [26] T.H. Yeom, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh. J. Appl. Phys., **79** (2), 1004 (1996).
- [27] М.Ю. Гуткин, Н.К. Дынкин. ФТТ, **54** (4), 750 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of powdery ZnS doping with Mn impurity in process of synthesis and posterior annealing

N.E. Korsunskaya, Yu.Yu. Bacherikov, T.R. Stara, V.P. Kladko, N.P. Baran, Yu.O. Polishchuk, A.V. Kuchuk, A.G. Zhuk, Ye.F. Venger

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine