

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

© Н.Е. Корсунская<sup>¶</sup>, 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  $800^\circ\text{C}$  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  $\text{Mn}^{2+}$ . 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  $800^\circ\text{C}$  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

<sup>¶</sup> 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  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\beta_{hkl}$  — угловая ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  — угловое положение пика. Для более точного определения  $\beta_{hkl}$  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  $\alpha$ -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].

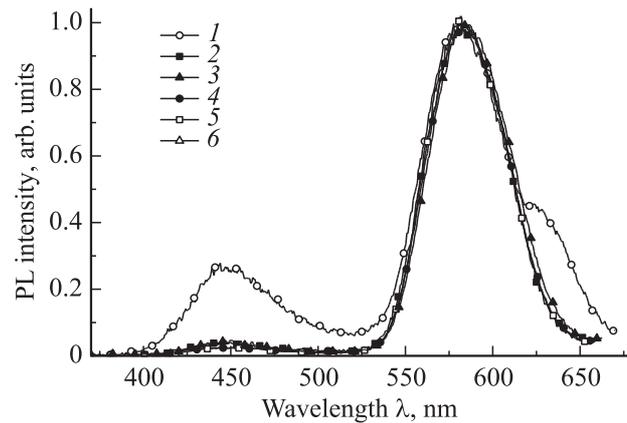


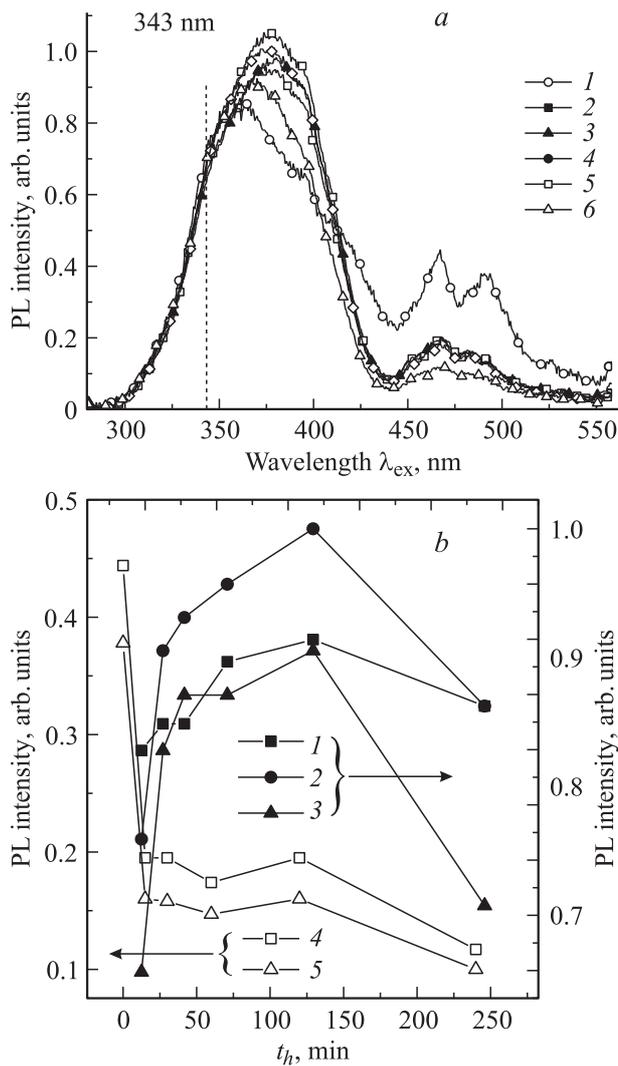
Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) исходного (1) и отожженных (2–6) образцов ZnS : Mn. Время нагрева печи до температуры отжига, мин: 2 — 15, 3 — 30, 4 — 60, 5 — 120, 6 — 240.

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  $\sim 364$  и  $\sim 396$  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.

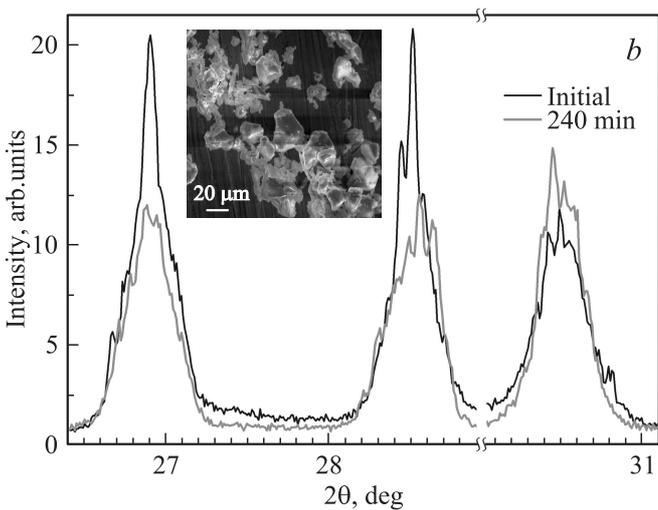
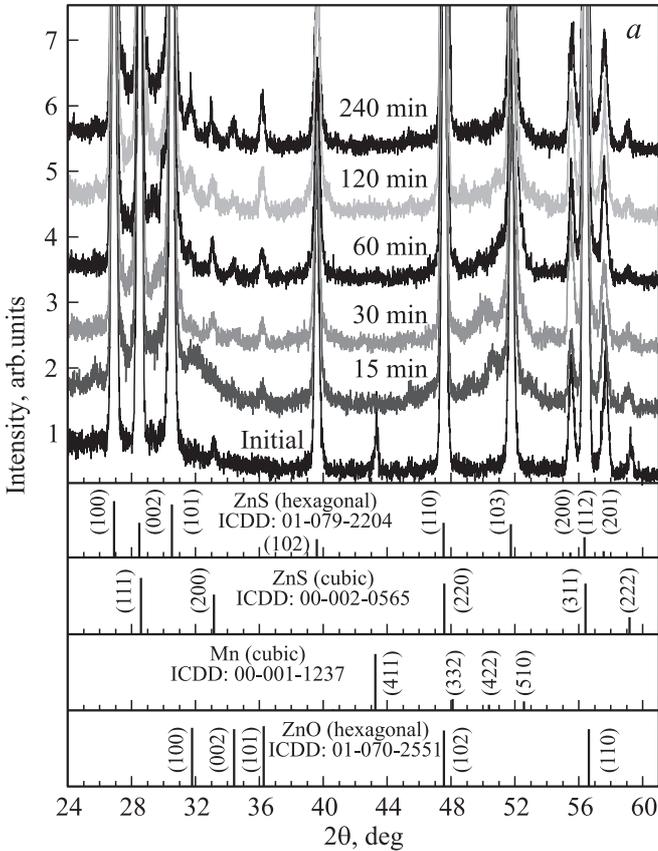
### 3.2. Рентгеновская дифракция

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.

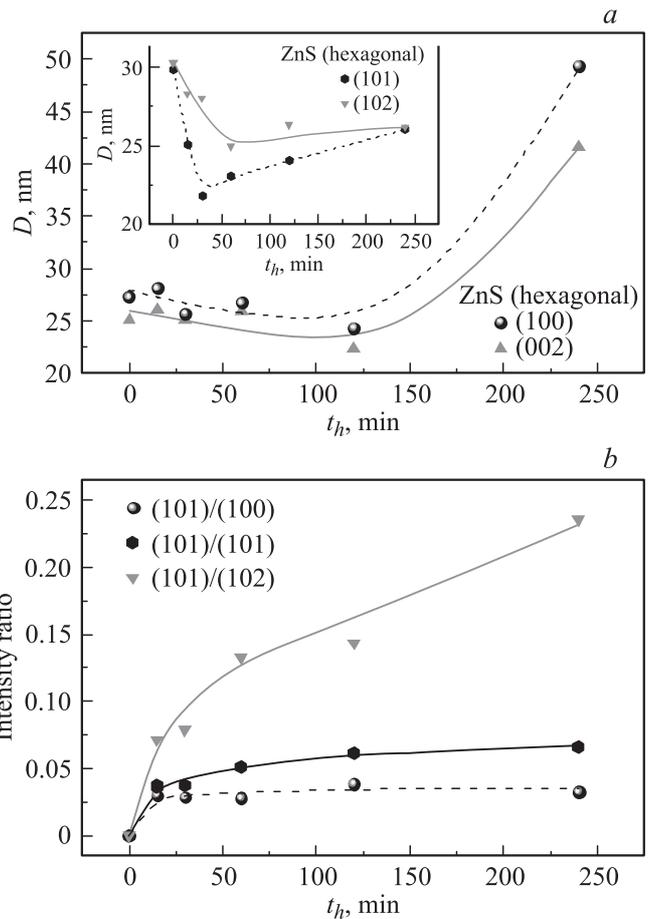
Как видно из рис. 3, *b*, рефлексы от гексагональной фазы ZnS имеют тонкую структуру (состоят из ряда дискретных пиков), что свидетельствует о дискретном распределении межплоскостных расстояний (параметра решетки) кристаллитов. Это распределение вызвано, по-видимому, наличием областей с разной степенью 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  $800^\circ\text{C}$  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  $800^\circ\text{C}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Mn}_{\text{Zn}}$ ). Кроме того, в нем присутствует слабо выраженная структура, которая также может быть связана с центрами  $\text{Mn}^{2+}$ . Поскольку в исследуемых образцах кроме гексагональной фазы присутствует небольшое количество кубической, можно предполагать, что наблюдаемый набор линий связан с центрами  $\text{Mn}_{\text{Zn}}$  в двух фазах ZnS. При этом слабо выраженная структура соответствует кубической фазе.

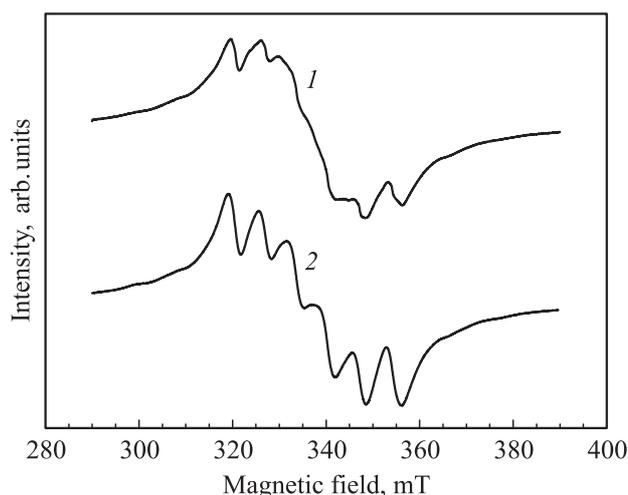


Рис. 5. Дифференциальные спектры ЭПР исходного (1) и отожженного (2) образцов.  $t_h = 15$  мин.

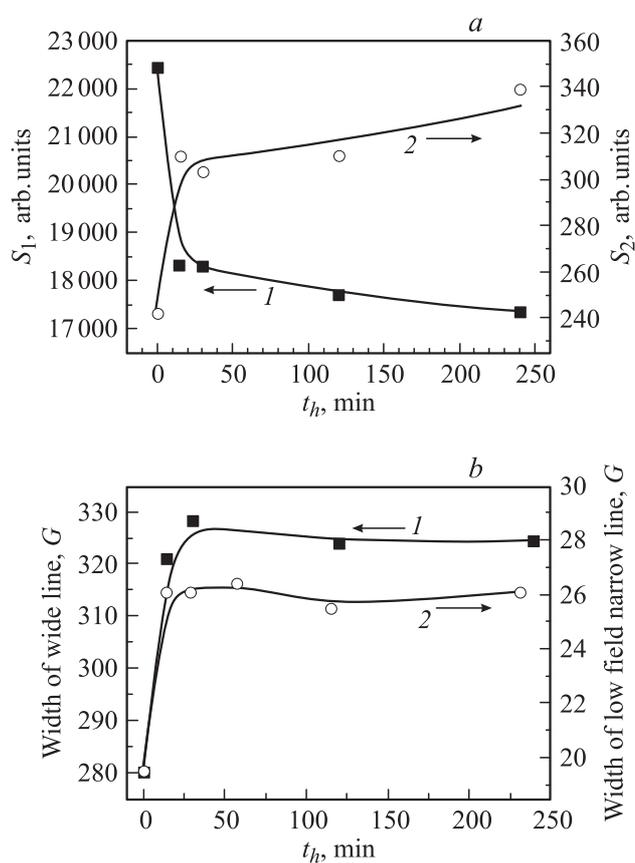


Рис. 6. Зависимости площадей под кривыми (а) и полуширин (б) широкой (1) и узких (2) линий от  $t_h$ .  $t_h = 0$  соответствует неотожженному образцу.

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  $\alpha$ -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 ( $\sim 15$  мТл) существенно меньше полуширины линии, наблюдающейся в исследованных образцах ( $\sim 30$  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  $\alpha$ -MnS является то, что, по данным [17], в  $\alpha$ -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 отжиге 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 отжиге, 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  $D$  немономонно 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 немонотонному 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 немонотонным 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  $\lambda_{max} = 630$  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 немонотонно 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