

Структурные превращения в ZnS : Cu в процессе термического отжига

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

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

(Получена 5 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Исследовано влияние отжига при 800°C на спектры фотолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской дифракции порошкообразного ZnS : Cu, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей Zn, S и CuCl. Показано, что вариация скорости нагрева материала до температуры отжига приводит к немонотонному изменению спектрального положения и ширины на полувысоте полосы фотолюминесценции в сине-зеленой области спектра, а также концентрации парамагнитных центров Mn²⁺. Установлено, что после синтеза в порошке присутствуют кубическая и гексагональная фазы ZnS, а также фазы ZnO и CuZn. Показано, что отжиг полученного порошка при 800°C приводит к протеканию трех процессов: преобразованию гексагональной фазы ZnS в кубическую, окислению ZnS и CuZn, а также диффузии Cu в объем микрокристаллов ZnS из фазы CuZn. Предложена модель, объясняющая наблюдающиеся изменения в спектрах люминесценции и электронного парамагнитного резонанса протеканием процессов диффузии примесей Cu и Mn в объем микрокристаллов, в частности из фазы CuZn, а также их аккумуляцией на протяженных дефектах.

1. Введение

В настоящее время люминофоры на основе сульфида цинка широко используются как одни из самых эффективных в сине-зеленой области спектра. Это связано с относительной дешевизной их получения и простотой стандартных технологий их синтеза [1,2]. Для получения свечения в этой спектральной области обычно используется легирование ZnS медью, что приводит к появлению двух полос (синей с максимумом при 440–465 нм и зеленой с максимумом при 505–530 нм — полосы B-Cu и G-Cu [3,4]). В то же время их проявление в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) сильно зависит от условий синтеза и последующих технологических обработок материала, влияющих на формирование центров свечения. Это связано не только с зависимостью соотношения концентрации центров меди, обуславливающих синюю и зеленую полосы ФЛ, от условий синтеза и последующих обработок, но и с тем, что вклад в люминесценцию в сине-зеленой области могут вносить центры самоактивированного свечения [2–4] и центры, обусловленные кислородом [3–5], излучательные характеристики которых также зависят от технологических параметров.

В работе [6] была показана возможность управления соотношением вкладов центров свечения меди, обуславливающих синюю и зеленую полосы ФЛ в ZnS : Cu, изменением величины потока подводимого тепла (времени нагрева печи до температуры $T = 800^\circ\text{C}$) при термолегировании сульфида цинка из шихты CuCl при неизменных величинах температуры и времени отжига, а также времени остывания. Однако механизмы процес-

сов, приводящих к изменению вкладов синего и зеленого свечения в спектр ФЛ, остались невыясненными. В частности, анализируя полученные результаты, авторы [6] разбили процесс легирования сульфида цинка на два этапа: первый — это процессы, связанные с адсорбцией легирующей примеси основным материалом; второй — это процессы, связанные с диффузией примеси в объем материала и формированием центров синего и зеленого свечения в ZnS : Cu. Однако роль каждого из них не была однозначно установлена.

Для выяснения этих вопросов в настоящей работе исследовалось влияние режимов отжига на люминесцентные и структурные характеристики, а также спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошкообразного ZnS, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и легированного Cu в процессе роста.

2. Методика эксперимента

Исследованный ZnS : Cu был синтезирован методом СВС при температурах, обеспечивающих процесс взаимодействия серы и цинка [7], и легирован в процессе выращивания. Соотношение исходных материалов составляло: Zn — 0.45 моль, S — 0.56 моль, CuCl — 0.006 моль. Последующий термический отжиг при 800°C проводился в лабораторной кварцевой печи. Доступ атмосферы к отжигаемому порошку ограничивался газовым затвором из гранулированного угля. Температурный режим процесса отжига контролировался термопарой, расположенной в зоне отжигаемого материала. Время отжига составляло 120 мин, время нагрева печи до

[¶] E-mail: yuyu@isp.kiev.ua

температуры отжига, t_h , варьировалось от 15 до 240 мин. Время остывания печи во всех случаях было одинаково.

Спектры ФЛ измерялись на установке СДЛ-2. ФЛ возбуждалась излучением ксеноновой лампы ДКСШ-150 через монохроматор МДР-12, длина волны $\lambda = 337$ нм.

Регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре Varian-12, работающем в 3-сантиметровом диапазоне длин волн с высокочастотной модуляцией магнитного поля 100 кГц. При исследовании спектров ЭПР использовались образцы, содержащие одинаковое количество порошкообразного ZnS:Cu.

Исследования рентгеновской дифракции проводились на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert-MRD (излучение $\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 0.15418$ нм) в геометрии Брегга–Брентано.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исследуемых образцов при различных временах нагревания печи до температуры отжига. Как видно из рис. 1, спектры ФЛ имеют вид широкой полосы в сине-зеленой области, положение максимума которой (λ_{max}) и ширина на половине высоты максимума (FWHM) зависят от t_h . Соответствующие зависимости представлены на рис. 1 (вставка). Отметим, что точка 0 оси абсцисс соответствует неотожженному образцу. Как видно из рисунка, положение максимума с ростом t_h смещается сначала в длинноволновую сторону, а затем в коротковолновую. FWHM при этом сначала уменьшается, а затем возрастает. Такое поведение спектральных характеристик наблюдаемой полосы означает, что она неэлементарная. Уменьшение ширины при одновременном смещении максимума в длинноволновую сторону свидетельствует об уменьшении вклада центров свечения, обуславливающих полосу в синей области спектра, а последующий рост при смещении максимума в коротковолновую сторону — об увеличении их вклада.

Как уже отмечалось, наблюдаемая полоса может быть обусловлена центрами свечения меди [2–4,8–10], а также центрами кислорода [3,4,8–10] и самоактивированного излучения [2,4,8,9]. Для выяснения причины смещения максимума наблюдаемой полосы ФЛ сопоставим полученные результаты с данными работы [6], в которой синяя и зеленая полосы, обусловленные примесью меди, хорошо выделялись. Как показано в работе [6], с ростом t_h вклад синей полосы сначала уменьшается, а затем возрастает. Это согласуется с изменением положения максимума и ширины наблюдаемой нами полосы. Поэтому можно полагать, что и в нашем случае имеет место изменение соотношения интенсивностей именно синей и зеленой полос меди, что и приводит к смещению максимума полосы ФЛ.

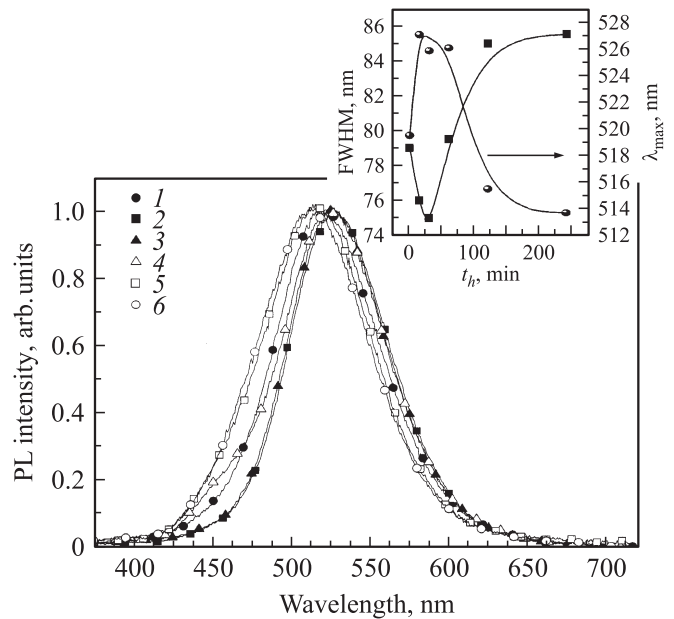


Рис. 1. Нормированные на максимум спектры фотолуминесценции (PL) образцов ZnS:Cu, неотожженного (1) и отожженных (2–5) при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 120 мин. Время нагрева печи до температуры отжига, мин: 2 — 15, 3 — 30, 4 — 60, 5 — 120, 6 — 240. На вставке — зависимости длины волны максимума λ_{max} и ширины полосы FWHM от времени нагрева печи до температуры отжига (точка 0 на оси абсцисс соответствует неотожженному образцу).

Отметим, что к настоящему времени природа центров люминесценции, обуславливающих синюю и зеленую полосы Cu в ZnS, во многих аспектах достаточно детально изучена [3,4,8–12]. Авторы [3,8–10] показали, что центрами, ответственными за появление полосы G-Cu, являются изолированные ионы меди, замещающие ионы цинка в решетке ZnS. Установлено, что симметрия такого центра не ниже симметрии регулярного узла кубической или гексагональной решетки ZnS; следовательно, соактиватор в состав центра не входит. B-полосу связывают [2,8–13] с образованием ассоциатов типа близкой донорно-акцепторной пары $\text{Cu}_i\text{—Cu}_{\text{Zn}}$ [2,8,13] или комплекса $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{—Cu}_{\text{Zn}}$ [9–12].

На рис. 2, а представлен спектр ЭПР исследуемых образцов. Четко выраженная шестерка линий является характерной для парамагнитных центров Mn^{2+} (Mn_{Zn}) в неупорядоченных системах с малой концентрацией марганца. Наблюдаемый спектр описывается следующими параметрами: фактор спектроскопического расщепления $g = 2.0026$, константа сверхтонкого взаимодействия $A = 6.69$ мТл, полуширина линий 0.12–0.13 мТл. Полученные нами параметры характерны для ионов Mn^{2+} в кубической модификации сульфида цинка [14]. Отметим, что примесь марганца в люминофор ZnS:Cu специально не вводилась. Вероятно, она является сопутствующей примесью исходных компонент Zn или CuCl, использованных при синтезе.

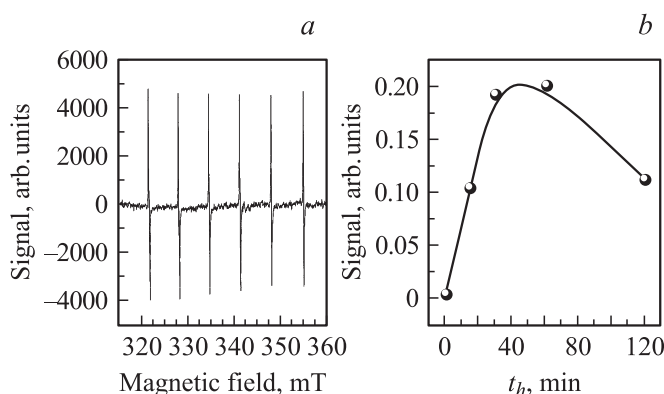


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в образцах $ZnS:Cu$ (a) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР ионов Mn^{2+} от времени нагрева печи до температуры отжига (b). b: точка 0 на оси абсцисс соответствует неотожженному образцу.

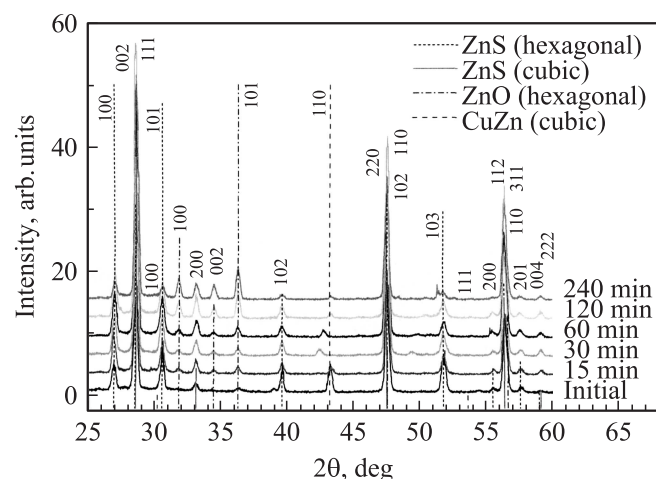


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции порошкообразного $ZnS:Cu$ до и после отжига при $T = 800^\circ C$ для времен нагрева печи до температуры отжига в интервале от 15 до 240 мин.

Общий вид спектра ЭПР не изменялся в результате отжига и не зависел от t_h . Оказалось, однако, что интенсивность сигнала ЭПР, которая определялась по разности амплитуд в максимуме и минимуме дифференциального спектра, существенно увеличивается при отжиге: при всех использованных временах нагрева печи интенсивность сигнала ЭПР после отжига была существенно выше, чем в исходном образце (рис. 2, b). Кроме того, интенсивность этого сигнала, т.е. концентрация ионов Mn^{2+} , зависела от t_h (рис. 2, b). С увеличением t_h концентрация этих ионов сначала возрастала, а затем уменьшалась. Максимальная концентрация ионов Mn^{2+} в люминофоре наблюдалась для тех же t_h , для которых наблюдался максимальный вклад в спектры ФЛ центров $CuZn$, обуславливающих зеленую полосу.

Анализ представленных результатов по ФЛ и ЭПР указывает на существенные изменения в системе локаль-

ных центров порошкообразного $ZnS:Cu$ при изменении скорости нагрева до температуры отжига $800^\circ C$. Для выяснения причин этих изменений проводились исследования фазового состава порошкообразного $ZnS:Cu$ с помощью метода рентгеновской дифракции. Результаты этих исследований приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, исходный порошок состоит из кубической (цинковая обманка) и гексагональной (вюрцит) фаз ZnS . Сильный рефлекс (111) от кубической фазы ZnS свидетельствует о том, что она является доминирующей в наших образцах. Кроме того, в исходном порошке присутствует небольшое количество гексагональной фазы ZnO , а также соединения $CuZn$ с кубической решеткой (пик при угле $2\theta \approx 43^\circ$). Образование сплава $CuZn$ может быть обусловлено нарушением стехиометрии ZnS в процессе синтеза и появлением избыточного Zn , а также разложением $CuCl$, что приводит к образованию свободной меди.

Отжиг приводит к изменению фазового состава порошка, причем эти изменения зависят от времени нагрева образцов до температуры отжига. На рис. 4, a представлено отношение интенсивности рефлекса (100) гексагональной фазы к интенсивности рефлекса (200) кубической фазы ZnS . Как видно из рисунка, с ростом t_h это отношение уменьшается, что свидетельствует об уменьшении доли гексагональной фазы в зернах $ZnS:Cu$.

С ростом t_h наблюдается также постепенное увеличение интенсивности рефлексов от фазы ZnO . Это видно из рис. 4, c, где приведены зависимости отношений интенсивности рефлекса (101) ZnO к интенсивностям рефлекса (100) гексагональной фазы и рефлекса (200) кубической фазы ZnS от величины t_h . Как видно из рисунка, при малых t_h рост вклада ZnO незначителен, а при увеличении t_h процесс окисления становится более интенсивным.

Кроме описанных фазовых преобразований, при отжиге происходят также структурные преобразования $CuZn$. С ростом t_h положение пика, связанного с фазой $CuZn$ смещается сначала в сторону меньших углов (при $t_h = 15$ и 30 мин), а затем — в противоположную (рис. 4, d). При этом его интенсивность постепенно уменьшается. Смещение пика обусловлено, очевидно, изменением состава сплава $CuZn$, причем смещение в сторону меньших углов соответствует уменьшению содержания Cu . Такое смещение при одновременном уменьшении интенсивности пика свидетельствует о диффузии меди в объем микрокристаллов. Это означает, что после синтеза атомы меди распределены в объеме микрокристаллов неоднородно. Отметим, что в нашем случае не наблюдалась фаза CuS , которая, как предполагают, принимает участие в процессе легирования медью ZnS [15].

Смещение пика, обусловленного $CuZn$, в сторону больших углов соответствует уменьшению содержания Zn в сплаве. Это можно связать с окислением Zn ,

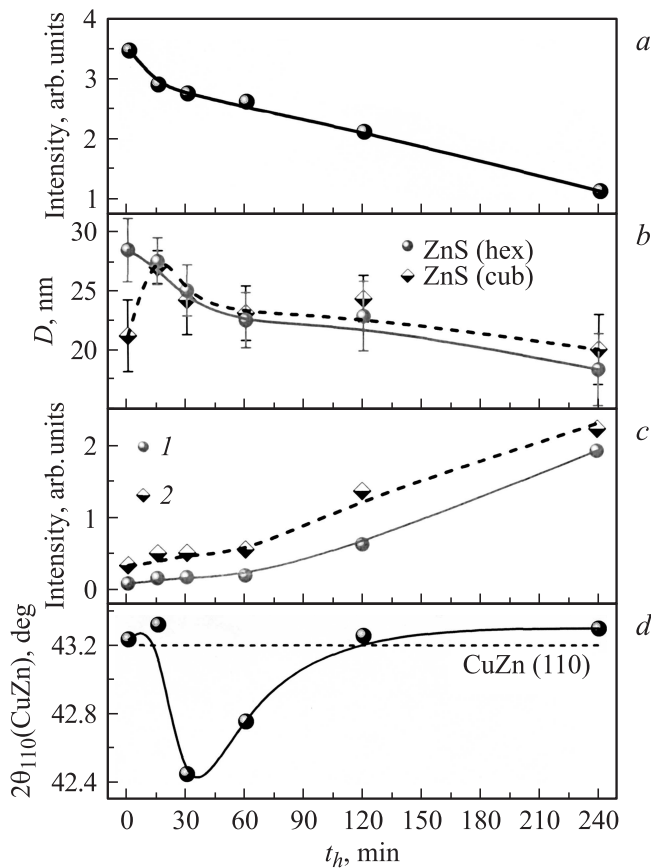


Рис. 4. Зависимости от t_h отношения интенсивности рефлекса (100) гексагональной фазы ZnS (hex) к интенсивности (200) рефлекса кубической ZnS (cub) (a), размера областей когерентного рассеяния ZnS (hex) и ZnS (cub) (b), отношения интенсивности рефлекса (101) ZnO к интенсивностям рефлексов (100) гексагональной фазы ZnS (hex) и (200) кубической фазы ZnS (cub) (c, 1 и 2 соответственно), положения пика (110) дифракционной кривой сплава CuZn (d).

что согласуется с увеличением содержания в порошке фазы ZnO (рис. 4, c). Этот процесс также должен приводить к уменьшению интенсивности пика CuZn.

Изменение фазового состава порошкообразного ZnS при увеличении времени нагрева приводит к изменению размера области когерентного рассеяния (D) кубической и гексагональной фаз. Зависимость величины D , оцененной по формуле Шеррера, от времени нагревания печи до температуры отжига для обеих фаз приведена на рис. 4, b. Как видно из рисунка, D с ростом t_h для кубической фазы сначала возрастает, а затем уменьшается. В то же время для гексагональной фазы D непрерывно уменьшается. Очевидно, что к изменению величины D может приводить как преобразование гексагональной фазы в кубическую, так и окисление ZnS. При этом характер зависимости $D(t_h)$ будет определяться вкладом этих двух процессов. Поэтому увеличение D для кубической фазы, наблюдающееся при малых t_h , когда роль окисления не очень значительна, естественно связать

с преобразованием гексагональной фазы в кубическую, в то время как уменьшение D с ростом t_h — с доминирующим вкладом процесса окисления. Очевидно, что в гексагональной фазе оба эти процесса должны приводить к уменьшению величины D , что и наблюдается на опыте.

Таким образом, при отжиге порошкообразного ZnS:Cu, кроме преобразования гексагональной фазы в кубическую, протекают еще два процесса — легирование микрокристаллов медью из сплава CuZn и окисление, обусловленное присутствием кислорода в атмосфере, при которой отжигались образцы. Следует заметить, что размер области когерентного рассеяния для обеих фаз ZnS, $\sim (15-30)$ нм, существенно меньше размера зерен ZnS, $\sim (2-6)$ мкм, оцененного методом сканирующей электронной микроскопии. Следовательно, внутри зерен присутствует значительное количество межфазных границ. Соответственно наблюдаемое окисление обеих фаз ZnS предполагает диффузию кислорода по межфазным границам. Это согласуется с представлением о том, что такие границы являются каналами быстрой диффузии примесей. Возможно, что фаза CuZn также присутствует на этих границах, т.е. внутри зерен ZnS, хотя, по-видимому, более вероятно, что она расположена на их поверхности.

Основываясь на данных рентгеновских исследований, можно предложить следующую модель для объяснения немонотонности смещения максимума полосы ФЛ, а также изменения концентрации ионов Mn^{2+} при отжигах.

Поскольку медь распределяется при синтезе ZnS неравномерно, в исходном образце присутствуют как изолированные атомы Cu_{Zn} , являющиеся центрами зеленого свечения, так и комплексы, обуславливающие синюю полосу и расположенные в местах скопления меди. Последние присутствуют, по-видимому, вблизи фазы CuZn. При отжиге происходит дополнительное легирование микрокристаллов медью из этой фазы. При этом медь вначале (при малых t_h) встраивается преимущественно в узлы Zn, образуя центры зеленого свечения. Это приводит к увеличению вклада в спектр ФЛ зеленой полосы и соответственно смещению максимума ФЛ в длинноволновую сторону. При увеличении t_h растет количество меди, вошедшей в микрокристаллы, что способствует образованию комплексов, обуславливающих синюю полосу и вызывает смещение полосы ФЛ в коротковолновую сторону.

Аналогичные процессы происходят, очевидно, и с атомами Mn. Действительно, отжиг приводит к существенному увеличению интенсивности сигнала ЭПР, что свидетельствует о появлении изолированных атомов Mn_{Zn} в объеме микрокристаллов. Их источником могут быть скопления атомов Mn или, например, сплав CuZn, в котором Mn может содержаться как неконтролируемая примесь. С ростом t_h количество марганца, внедренного в ZnS, увеличивается, что приводит к увеличению

амплитуды сигнала ЭПР при $t_h = 15-60$ мин. Дальнейшее уменьшение амплитуды сигнала, по-видимому, обусловлено аккумуляцией Mn на протяженных дефектах. В этом случае сигнал от ионов Mn^{2+} будет уменьшаться, поскольку образование скоплений приводит к исчезновению линий изолированного Mn и появлению широкой (20–30 мТл) линии существенно меньшей амплитуды [16]. Эта линия, однако, в наших экспериментах не наблюдалась, по-видимому, из-за недостаточно большой концентрации скоплений. Отметим, что аккумуляция на протяженных дефектах может иметь место и для атомов Cu, что также будет способствовать появлению центров синего свечения.

Следует отметить, что длинноволновое смещение максимума полосы ФЛ может быть в принципе связано не только с увеличением вклада G-полосы ZnS, но и с образованием фазы ZnO, поскольку для нее также характерно наличие зеленого свечения. Однако в этом случае смещение должно было бы постоянно возрастать с ростом t_h .

4. Заключение

В результате исследования влияния отжига на спектры ФЛ, ЭПР и рентгеновской дифракции порошкообразного ZnS:Cu, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, показано, что вариацией скорости разогрева материала до температуры, при которой производится отжиг, можно управлять соотношением концентрации центров, обуславливающих синюю и зеленую полосы люминесценции, связанные с примесью меди, а также концентрацией парамагнитных центров Mn^{2+} . При увеличении времени нагрева вклад центров, обуславливающих зеленую полосу, сначала возрастает, а затем уменьшается. Аналогично изменяется и концентрация центров Mn^{2+} . Установлено, что после синтеза в порошке присутствуют кубическая и гексагональная фазы ZnS, а также фазы ZnO и CuZn. Установлено, что отжиг при 800°C приводит к преобразованию гексагональной фазы ZnS в кубическую, увеличению содержания ZnO, а также немонотонному изменению состава сплава CuZn. С увеличением времени нагрева содержание меди в сплаве сначала уменьшается, а затем увеличивается. Уменьшение содержания меди объясняется доминированием процесса ее диффузии в объем микрокристаллов ZnS, а увеличение содержания — окислением Zn. Легирование микрокристаллов медью, а также увеличение концентрации центров Mn^{2+} при отжиге свидетельствует о том, что атомы меди и марганца после синтеза распределены в их объеме неравномерно. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции и электронного парамагнитного резонанса протеканием процессов легирования микрокристаллов медью и марганцем, а также аккумуляцией этих примесей на протяженных дефектах.

Список литературы

- [1] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Перкерман, Л.Н. Петошина. *Неорганические люминофоры* (Л., Химия, 1975).
- [2] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [3] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. ФТП, **42** (9), 1039 (2008)
- [4] Л.А. Громов, В.А. Трофимов. ЖФХ, **55** (10), 2629 (1981).
- [5] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка: получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [6] Ю.Ю. Бачериков, И.С. Головина, Н.В. Кищук. ФТТ, **48** (10), 1766 (2006).
- [7] S.V. Kozytckyy, V.P. Pysarsky, D.D. Polishchuk. Phys. Chem. Solid State, **4** (4), 749 (2003).
- [8] 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)].
- [9] У.Х. Нымм. Деп. ВИНТИ, № 4219-80 (1980).
- [10] Г.Е. Архангельский, Н.Н. Григорьев, А.В. Лавров, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **164**, 103 (1985); М.А. Ризаханов, М.М. Хамидов, И.Я. Абрамов. ФТП, **12** (11), 2186 (1978).
- [11] Н.А. Власенко, Е.Н. Павлова. Опт. и спектр., **12**, 550 (1962).
- [12] З.П. Илюхина, Е.П. Панасюк, В.Ф. Туницкая, Т.Ф. Филина. Тр. ФИАН СССР, **59** (38) (1972).
- [13] М.М. Сычев, Е.В. Комаров, Л.В. Григорьев, С.В. Мякин, И.В. Васильева, А.И. Кузнецов, В.П. Усачева. ФТП, **40** (9), 1042 (2006).
- [14] М.В. Власова, Н.Г. Каказей, А.М. Калинченко, А.С. Литовченко. *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [15] А.А. Бундель, А.В. Вишняков, З.И. Гурецкая, С.С. Галлактионов, В.Н. Зубковская, Л.А. Смородинова, Я.Л. Хариф, Ю.М. Хожайнов, В.А. Чащин, А.Т. Ягодина. Изв. АН СССР. Сер. физ., **35** (7), 1461 (1971).
- [16] T.H. Yeom, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh, S.H. Choh. J. Appl. Phys., **79** (2), 1004 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural transformations in ZnS : Cu upon thermal annealing

Yu. Yu. Bacherikov, N. Korsunskya, V. Kladko, E.F. Venger, N. Baran, A. Kuchuk, A. Zhuk

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

Abstract Influence of annealing at 800°C on spectra of photoluminescence, electron spin resonance and X-ray diffraction of powder-like ZnS : Cu is investigated. ZnS : Cu was grown by the method of self-propagating high temperature synthesis from the mixture of Zn, S and CuCl. It is shown that variation of the rate of heating to annealing temperature results in nonmonotone change of spectral position and full width at half maximum (FWHM) of photoluminescence band as well as of Mn²⁺ paramagnetic center concentration. It is found that after synthesis the powder of ZnS : Cu is a mixture of cubic and hexagonal phases and contains also ZnO and CuZn phases. It is shown that annealing at 800°C gives rise to flow of three processes: transformation of hexagonal phase of ZnS to cubic one, ZnS and CuZn oxidation, Cu diffusion into ZnS microcrystals from CuZn alloy. The model, is proposed, that explains the changes of photoluminescence and electron spin resonance spectra by diffusion of impurities into bulk of microcrystals, in particular from CuZn alloy, and their accumulation at extended defects.