

Тепловые метаморфозы, происходящие с ZnS в процессе его легирования CuCl

© Ю.Ю. Бачериков, И.С. Головина, Н.В. Кицюк

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 3 октября 2005 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции, электролюминесценции и электронного парамагнитного резонанса порошкообразного ZnS, термолегированного CuCl. Обсуждаются процессы, протекающие в материале при совместном отжиге ZnS и CuCl, а также роль режимов отжига в формировании фаз CuS и Cu₂S в ZnS. Показано, что путем варьирования скорости разогрева материала до температуры, при которой производится отжиг, можно управлять соотношением количества синих и зеленых центров свечения и концентрацией парамагнитных центров Mn²⁺ в получаемом люминофоре.

Представлена концепция технологии, реализация которой позволит при низкотемпературном отжиге материала получить результат, который обычно достигают только при его высокотемпературном отжиге.

PACS: 81.40.Tv, 81.05.Dz, 81.40.Ef

1. Введение

Порошковые люминофоры на основе активизированного медью сульфида цинка получили широкое распространение как дешевый и технологичный материал для создания люминесцентных источников света в синезеленой области излучения и на протяжении более чем полувека были хорошо изучены целым рядом исследователей [1–3]. В связи с этим сульфид цинка, активированный медью, является уникальным материалом как для апробации новых технологических режимов получения и обработки полупроводниковых материалов, так и в качестве модельного объекта при исследовании влияния этих режимов на свойства твердого тела.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке так называемого „адресного“ воздействия на отдельные компоненты структуры или элементы материала, такие как введенная примесь, определенный тип дефектов, отдельные фазы в материале и т.д. [4–6]. Это как правило приводит к усложнению и удорожанию либо отдельных этапов, либо всего процесса получения материала с заранее заданными свойствами. В качестве примера можно привести широко распространенную ситуацию, когда высокотемпературную обработку не могут использовать для активации имплантированной примеси из-за нежелательных побочных эффектов и изменений свойств других элементов, имеющих в материале [7]. Однако сама процедура имплантации без последующей активации примеси, т.е. перехода ее из межузельного состояния в узлы кристаллической решетки [8–10] и отжига дефектов [11], вызванных имплантацией, является малоэффективной. Поэтому для достижения необходимого результата приходится привлекать дополнительные методы обработки. В случае имплантированных слоев было предложено использовать комплексную высокотемпературную и термическую обработку [4,5].

Цель настоящей работы является разработка концепции технологии, позволяющей при низкотемпературном отжиге материала воздействовать на отдельные его компоненты подобно воздействию на них при высокотемпературном отжиге.

Для выяснения влияния режимов отжига на процессы легирования предпринято сравнительное исследование спектральных характеристик фотолюминесценции (ФЛ), электролюминесценции (ЭЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошкообразного ZnS, отожженного при 800°C совместно с CuCl.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался порошкообразный ZnS (ЕТО.035.295.ТУ). Легирование медью исходного порошка проводилось с помощью термического отжига при 800°C в лабораторной кварцевой печи совместно с порошком CuCl (1.25 wt.%). Доступ атмосферы к отжигаемому порошку ограничивался газовым затвором из гранулированного угля. Температурный режим процесса отжига контролировался термпарой, расположенной в зоне отжигаемого материала. Время отжига составляло 60 min, время выхода печи на температуру отжига варьировалось от 15 до 240 min. Время остывания печи во всех случаях одинаково и составляло 120 min.

Спектры ФЛ и ЭЛ были получены на установке СДЛ-2 при $T = 300$ К. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение ксеноновой лампы ДКСШ-150 и азотного лазера ЛГИ-23 ($\lambda = 337$ nm). Для возбуждения ЭЛ использовали генератор переменного тока, работающий в режиме $0 < U < 750$ В и $0 < f < 5000$ Hz. Для исследования ЭЛ изготавливались электролюминесцентные индикаторы (ЭЛИ) по технологии, стандартной для порошковых люминофоров [12].

Регистрация спектров ЭПР проводилась при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в 3-х сантиметровом диапазоне длин волн с высокочастотной модуляцией магнитного поля 100 kHz. Отметим, что для измерений ЭПР брались одинаковые по весу образцы порошков.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исследуемых образцов при различном времени выхода печи на температуру отжига. Как видно из рис. 1, спектр ФЛ имеет вид широкой полосы в сине-зеленой области. Для случаев выхода печи на температуру отжига в течение 15, 120 и 240 min спектры образцов состоят из двух полос с почти равными по интенсивности максимумами при $\lambda_{\max} = 510$ и 460 nm (кривые 1, 4, 5 на рис. 1). При этом у образцов, для которых время выхода печи на температуру отжига составляло 15 и 240 min, вид спектров практически идентичен (кривые 1 и 5 на рис. 1). При скорости разогрева печи до температуры отжига 800/30 и 800/60°C/min полоса с $\lambda_{\max} = 460$ nm имеет интенсивность, меньшую, чем полоса с $\lambda_{\max} = 510$ nm (кривые 2, 3 на рис. 1). Наблюдаемые полосы люминесценции в литературе связывают с синими и зелеными центрами свечения [2,3]. В работе [2] авторы показали, что образование центров синего свечения связано с системой ZnS-Cu₂S, а образование центров зеленого свечения связано с системой ZnS-CuS. Кроме того, согласно [13], полоса с $\lambda_{\max} = 460$ nm также может быть обусловлена присутствием кислорода в ZnS. Длинноволновые крылья спектров ФЛ, которые были измерены сразу после отжига, для всех образцов совпадают.

Доступ атмосферы к образцу в течение 5 дней после отжига, как видно из рис. 2, приводит к незначительному увеличению интенсивности полосы с $\lambda = 460$ nm. Это либо указывает на то, что данная полоса ФЛ представляет собой совокупность нескольких полос ФЛ, часть из которых связана с медью, а другая — с присутствием

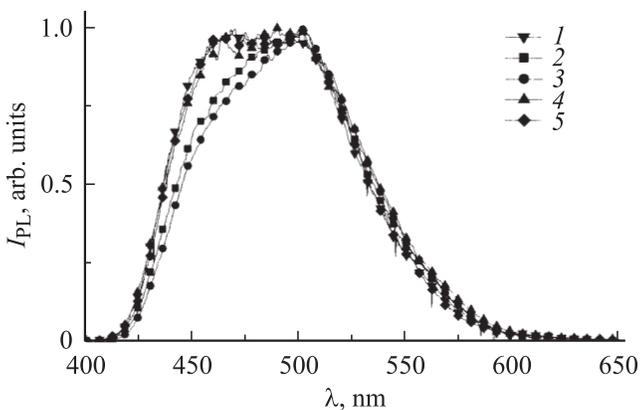


Рис. 1. Спектры ФЛ порошков ZnS, отожженных в присутствии CuCl ($T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$). Время выхода печи на температуру отжига: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 120, 5 — 240 min.

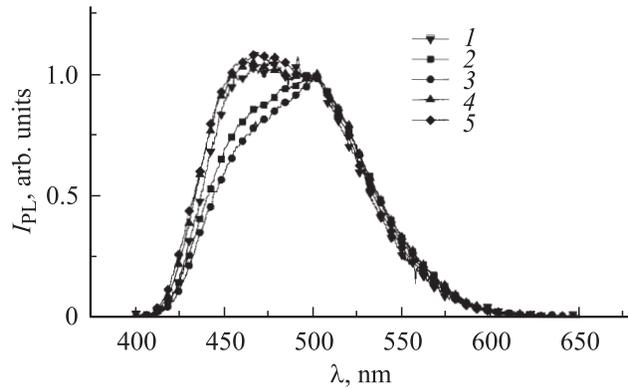


Рис. 2. Спектры ФЛ порошков ZnS, отожженных в присутствии CuCl ($T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$), после атмосферной пассивации в течение 5 дней. Время выхода печи на температуру отжига: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 120, 5 — 240 min.

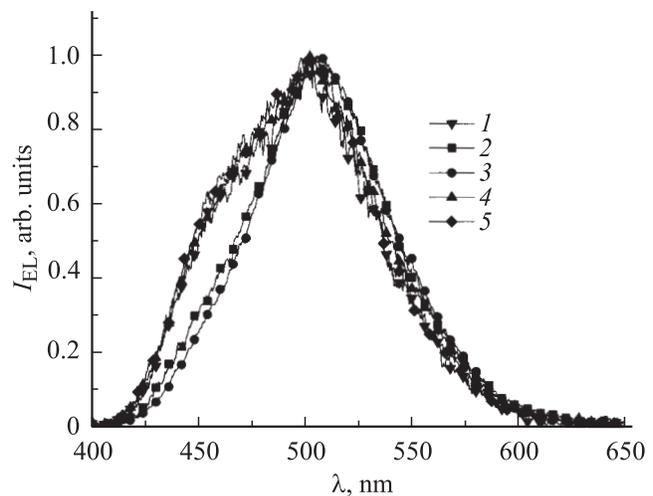


Рис. 3. Спектры ЭЛ ($U = 250$ V, $f = 5000$ Hz) на основе порошков ZnS, отожженных в присутствии CuCl ($T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$). Время выхода печи на температуру отжига: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 120, 5 — 240 min.

кислорода, либо свидетельствует о том, что наличие кислорода способствует увеличению количества или активизации центров излучения, связанных с Cu₂S.

Аналогичная ситуация наблюдается и для ЭЛ исследуемого материала (рис. 3). Для случаев когда время выхода печи на температуру 800°C составляло 15, 120, 240 min, спектры ЭЛ представляют собой сложную полосу в сине-зеленой области спектра. Во всех случаях основной максимум спектра соответствует положению $\lambda = 510$ nm, на коротковолновом крыле спектра слабо проявляется полоса с $\lambda_{\max} \approx 460$ nm. В спектрах ЭЛ образцов, полученных при выходе печи на температуру 800°C в течение 30 и 60 min, происходит практически полное тушение полосы с максимумом $\lambda = 460$ nm.

На рис. 4, а представлен спектр ЭПР порошка ZnS, легированного CuCl. Спектр состоит из одной широкой ($\Delta H_{p-p} \approx 518$ Oe) линии, на крыле которой имеется

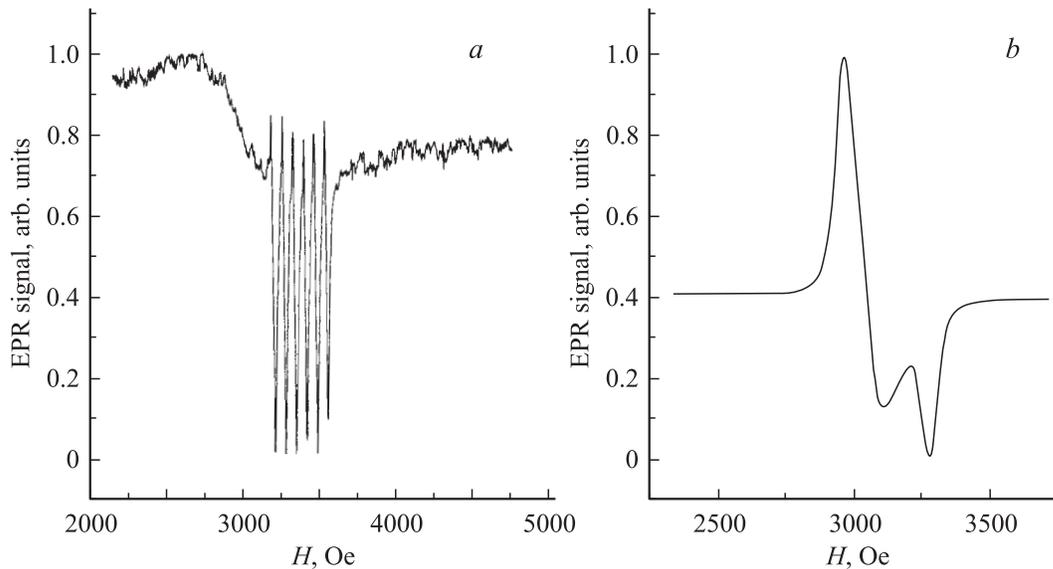


Рис. 4. *a* — спектр ЭПР порошка ZnS, отожженного в присутствии CuCl (время выхода на температуру отжига 120 min); *b* — спектр ЭПР порошка CuCl, которым производилось легирование порошка ZnS.

шестерка узких ($\Delta H_{p-p} = 21$ Oe) линий. Угловой зависимости данного спектра не наблюдалось. Широкая бесструктурная линия может быть обусловлена как поверхностными, так и объемными дефектами порошка. Четко выраженная шестерка линий является характерной для парамагнитных центров Mn^{2+} в неупорядоченных системах. Ион Mn^{2+} (электронная конфигурация $3d^5$) имеет электронный спин $S = 5/2$. Однако в неупорядоченных системах (порошки, стекла, пленки, водные растворы) обычно виден только электронный переход $M = +1/2 \rightarrow M = -1/2$. Характерной особенностью спектра ЭПР Mn^{2+} является сверхтонкое расщепление на шесть линий, происходящее в результате взаимодействия валентных электронов с ядром ^{55}Mn , имеющим спин $I = 5/2$. Наблюдаемый спектр ЭПР Mn^{2+} описывается следующими параметрами: фактор спектроскопического расщепления $g = 2.001$, сверхтонкая константа $A = 65.94 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Полученные параметры характерны для ионов Mn^{2+} в гексагональной модификации сульфида цинка [14]. Небольшие перегибы с низкополевой стороны на каждой из наблюдаемой шестерки линий ЭПР свидетельствуют о присутствии ионов Mn^{2+} в кубической модификации порошка ZnS [15]. Отметим, что примесь марганца в исследуемых образцах ZnS:CuCl является неконтролируемой примесью. В исходных порошках — как в ZnS, так и в CuCl — исследования ЭПР не обнаружили парамагнитных центров, обусловленных ионами Mn^{2+} . Измерения ЭПР образцов ZnS:CuCl, отличающихся временем выхода температуры печи на режим отжига, показали относительное изменение пиковой интенсивности линий ЭПР Mn^{2+} (рис. 5), что свидетельствует об изменении концентрации ионов Mn^{2+} . Для образцов со временем разогрева 15, 30, 60, 120 и 240 min интенсивности линий

ЭПР Mn^{2+} составляли 2.8, 1.3, 1, 4 и 3.4 arb.units соответственно. Интенсивность широкой бесструктурной полосы также меняется и составляет 1.5, 1.03, 1, 0.9 и 1.5 arb.units для времени разогрева 15, 30, 60, 120 и 240 min соответственно.

На рис. 4, *b* представлен спектр ЭПР исходного порошка CuCl. Этот спектр описывается спин-гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами $g_x = 2.187$, $g_y = 2.037$, $g_z = 2.252$ и соответствует ионам Cu^{2+} [16]. Аналогичный спектр наблюдается также и в порошке CuCl, смешанном с ZnS. После

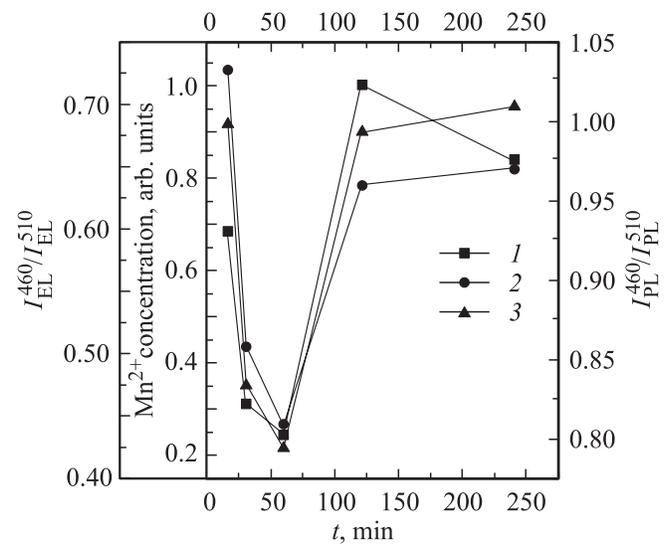


Рис. 5. Зависимости концентрации ионов Mn^{2+} (*1*) и соотношения синих центров свечения к зеленым ($K_{PL(EL)} = I_{PL}^{460}/I_{PL}^{510}$), полученные на основании ФЛ (*2*) и ЭЛ (*3*) измерений, от времени выхода печи на температуру отжига при отжиге порошков ZnS в присутствии CuCl.

отжига смеси порошков ZnS и CuCl ни в одном из образцов данный спектр не наблюдается. Возможно, для наблюдения ЭПР Cu^{2+} в отожженных образцах необходимы дополнительные воздействия, такие как подсветка и низкая температура. Так, в работе [17] на образцах CdS, легированных медью, ЭПР Cu^{2+} был зарегистрирован только при облучении образцов светом длиной волны 540 nm и при температуре 1.5 K.

4. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты ФЛ и ЭЛ указывают на то, что независимо от времени выхода печи на температуру отжига, во всех случаях отжига ZnS в присутствии CuCl был получен ZnS, активированный медью. Таким образом, температура, продолжительность отжига и скорость остывания порошков соответствовали тем режимам, которые дают возможность получать люминофор на основе ZnS с сине-зеленым излучением. Однако полученные результаты показывают, что фиксация только этих параметров режима отжига порошкообразного ZnS при легировании CuCl недостаточна для контроля распределения интенсивности полос в спектре люминесценции получаемого люминофора. Как видно из рис. 1–3, изменения, происшедшие в люминофоре и проявившиеся в перераспределении интенсивности полос в спектрах ФЛ и ЭЛ, а также ЭПР исследованных образцов, связаны только со скоростью разогрева материала до температуры отжига. Лучше всего это видно при сравнительном анализе результатов ФЛ, ЭЛ и ЭПР, которые приведены на рис. 5.

Для упрощения анализа полученных результатов разобьем процесс формирования люминофора на два этапа. Первый — процессы, связанные с адсорбцией легирующей примеси основным материалом. Как известно, отжиг порошка ZnS при $T = 800^\circ\text{C}$ приводит к освобождению поверхности материала от ряда радикалов [18] и к десорбции серы, вследствие чего происходит увеличение концентрации вакансий серы (V_S) [13]. Местами скопления серы в процессе отжига сульфидов являются внутренние границы и трещины [19]. Соседство CuCl и ZnS во время отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ приводит к легированию ZnS медью [3,13]. Отметим, что медь скапливается преимущественно в трещинах, где ее концентрация оказывается выше [19]. Второй этап — процессы, связанные с диффузией примеси в объем материала и формированием центров синего и зеленого свечения, т.е., согласно [2], с формированием фаз Cu_2S и CuS в сульфиде цинка. В той же работе [2] показано, что для преобладания фазы Cu_2S над фазой CuS в ZnS необходима более высокая концентрация Cu в процессе прокаливании ZnS с металлической медью. В процессе диффузии атомы Cu, проникая в ZnS, прежде всего стремятся занять в решетке все вакансии Zn, формируя при этом фазу CuS. Фаза Cu_2S , вероятно, образуется

преимущественно в трещинах за счет более высокой концентрации в них меди.

Перемещение атомов внедрения внутрь материала требует преодоления потенциального барьера ΔU_A , созданного атомами основного материала, т.е. атом внедрения должен обладать энергией активации $E_A > \Delta U_A$ для дальнейшей его диффузии в основной материал. Чем больше E_A по отношению к ΔU_A , тем большей окажется концентрация примеси, попавшей извне в материал.

В настоящей работе мы не имели возможности оценить величину концентрации легирующей примеси, однако, как показали результаты измерений ЭПР, различная скорость нагрева приводит к образованию разной концентрации ионов Mn^{2+} в отожженных образцах (рис. 5). То, что спектры ЭПР Mn^{2+} появлялись только в отожженных образцах, можно объяснить перезарядкой примеси марганца в процессе отжига. Для установления того, где изначально находится примесь марганца — в порошке сульфида цинка или же в CuCl — требуются дополнительные исследования.

Как видно из рис. 5, изменение концентрации ионов Mn^{2+} в зависимости от времени нагрева печи до температуры отжига хорошо коррелирует с изменением концентрации ионов Cu^+ относительно Cu^{2+} в ZnS, т.е. фаз Cu_2S —CuS. Известно, что ионы Mn^{2+} , также как и ионы Cu^{2+} , изовалентно замещают ионы Zn^{2+} в решетке ZnS или занимают вакансии ионов Zn^{2+} . Ионы Cu^+ также занимают узлы ионов Zn^{2+} , однако для компенсации заряда необходимо наличие рядом вакансий серы. Поскольку из-за летучести серы таких вакансий в процессе отжига образуется довольно много, это способствует встраиванию в решетку ионов Cu^+ с образованием фазы Cu_2S . Следовательно, если предположить, что ионов Cu^+ в ZnS присутствует намного больше, чем ионов Cu^{2+} , можно говорить, что изменение концентрации ионов Mn^{2+} , или в данном случае изменение количества перезарядившегося марганца, коррелирует с изменением величины соотношения концентрации ионов Cu^{2+} к Cu^+ .

С точки зрения кинетики процессов существует близкое сходство между диффузией и процессами адсорбции, рассмотренными выше. Переход диффундирующей частицы из одного положения равновесия в другое также связан с преодолением этой частицей некоторого энергетического барьера ΔU_D между двумя положениями равновесия, т.е. чем больше энергия диффундирующей частицы E_d по отношению к ΔU_D , тем эффективнее происходит диффузия частиц в объем материала. Это же касается и процессов образования химических соединений, в том числе Cu_2S или CuS. Согласно [20], теплота образования Cu_2S и CuS при $T = 298\text{ K}$ — 9.0 и 12.7 kcal/mol соответственно.

Основываясь на представленных в настоящей работе данных, можно утверждать, что в рассматриваемых процессах, протекающих при разогреве материала до температуры отжига, состояние компонент, участвующих в формировании люминофора, в каждом случае различное. На первом этапе это состояние поверхности

частицы ZnS и состояние атомов внедрения. Состояние поверхности частицы ZnS, т.е. ее температура и градиент температуры в ее приповерхностной области, определяет величину потенциального барьера ΔU_A . Величины температуры поверхности и градиента температуры в приповерхностной области частицы ZnS зависят от величины потока подводимого тепла, а также от коэффициентов теплоемкости и теплопроводности сульфида цинка. Состояние атомов внедрения, т.е. их температура, определяет их энергию активации E_A . Температура паровой фазы Si и Cl (атомов внедрения), из которой идет непосредственно легирование ZnS, также зависит от величины потока подводимого тепла и коэффициентов теплоемкости и теплопроводности, но уже паровой фазы легирующих примесей. Конечно, если рассматривать более подробно, что определяет температуру атомов внедрения, необходимо учитывать дополнительные факторы, такие как влияние атмосферы, паровой фазы серы и цинка и т.д. Однако для качественного понимания сути протекающих процессов можно пренебречь влиянием сопутствующих факторов.

Таким образом, при передаче одинакового количества тепла всей системе в зависимости от скорости передачи данного количества тепла в каждом случае соотношение энергии атомов внедрения к величине потенциального барьера ΔU_A , созданного атомами основного материала, различное.

На этапе диффузии примеси в объеме материала ZnS и формирования центров синего и зеленого свечения определяющую роль в характере протекания процессов играет отношение энергии атомов E_d (уже диффундирующих по объему) к величине потенциального барьера ΔU_D , создаваемого кристаллической решеткой основного материала, т.е. сульфида цинка. Величины E_d и ΔU_D , так же как и в первом случае, зависят от величины потока подводимого тепла и коэффициентов теплоемкости и теплопроводности соответствующих компонент.

5. Выводы

Таким образом, представленные в настоящей работе результаты показывают возможность, используя технологию отжига многокомпонентных материалов при учете теплоемкости и теплопроводности составляющих материал компонент, получать практически любое соотношение в материале любых фаз, образующихся из данных компонент, при условии, что эти фазы стабильны по окончании процесса отжига. В случае термолегирования варьирование скорости разогрева образца дает возможность манипулировать соотношением образующихся при отжиге в материале (твердом теле) фаз, дефектов, атомов примеси и т.д., в том числе и при относительно низких температурах отжига, даже если для их формирования обычно применяется высокотемпературный отжиг. Это позволяет получать в одном технологическом цикле материалы с заранее заданными свойствами.

Список литературы

- [1] А.М. Гуревич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высш. шк., М. (1971). 336 с.
- [2] Л.А. Громов, В.А. Трофимов, ЖФХ LV, 10, 2629 (1981).
- [3] М. Авен, Д.С. Пренер. Физика и химия соединений A^2B^6 / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). 624 с.
- [4] М.Я. Valakh, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, G.Yu. Rudko, A.S. Tkachenko, N.I. Shakharaychuk. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **44**, 146 (1989).
- [5] М.Я. Valakh, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, G.Yu. Rudko, A.S. Tkachenko, N.I. Shakharaychuk. 3-rd International Conference on Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials. Abstract. Dresden. (1989). P. 1.
- [6] М.Я. Valakh, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, G.Yu. Rudko, N.I. Shakharaychuk. Phys. Stat. Sol. (a) **30**, 45 (1992).
- [7] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990). 216 с.
- [8] Д. Мейер, Л. Эрикссон, Д. Дэвис. Ионное легирование полупроводников (кремний и германий). Мир, М. (1973). 296 с.
- [9] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. Действие излучения на полупроводники. Наука, М. (1988). 192 с.
- [10] Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л.С. Смирнова. Наука, Новосибирск (1977). 256 с.
- [11] Экситоны / Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стерджа. Наука, М. (1985). 616 с.
- [12] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. Электролюминесцентные источники света. Энергоатомиздат, М. (1990). 168 с.
- [13] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецова. Сульфид цинка: получение и оптические свойства. Наука, М. (1987). 200 с.
- [14] М.В. Власова, Н.Г. Каказей, А.М. Калинин, А.С. Литовченко. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Наук. думка, Киев (1987). 719 с.
- [15] J. Kreissel, W. Gehlhoff. Phys. Stat. Sol. (a) **81**, 701 (1984).
- [16] С.А. Альшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [17] К. Morigaki. J. Phys. Soc. Japan **19**, 1240 (1964).
- [18] В.Ф. Харламов, Л.Ю. Фроленкова, Т.С. Рогожина. ЖТФ **71**, 10, 90 (2001).
- [19] Б.И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. ГИФМЛ, М. (1961). 462 с.
- [20] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Наука, М. (1975). 220 с.