

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72.05

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОК ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

© 2022 г. Л. Н. Маскаева^{a,b,*}, О. А. Липина^c, В. Ф. Марков^{a,b}, В. И. Воронин^d,
А. В. Поздин^a, И. А. Анохина^e

^a Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^b Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

^c Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^d Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^e Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Химическим осаждением на подложках из матированного стекла получены легированные марганцем тонкопленочные слои ZnS(Mn) толщиной ~220 нм, сформированные из зерен линзовидной формы, размер которых меньше, чем у пленок ZnS. Установлено, что введение хлорида марганца (II) в реакционную смесь сохраняет избыток металла по сравнению с халькогеном. В пленке, полученной при максимальной концентрации MnCl₂ в реакторе, выявлено присутствие марганца в количестве 2.5 ± 0.25 ат. %. Рентгеновской дифракцией установлено образование аморфных слоев ZnS и ZnS(Mn) с ближним порядком окружения атомов по типу гексагональной структуры B4 (пр. гр. P6₃mc). С увеличением содержания марганца ширина запрещенной зоны синтезированных пленок, рассчитанная по светопропусканию, уменьшается от 3.68 до 3.54 эВ. Показано, что входжение марганца в пленку сопровождается фотолюминесценцией (ФЛ) в области 580–620 нм, а при его максимальном содержании интенсивность ФЛ по своей величине превышает значение для индивидуального ZnS примерно вдвое. Тушение люминесценции не зависит от концентрации легирующей примеси для всех пленочных образцов и характеризуется временем затухания 13–15 мкс.

Ключевые слова: сульфид цинка, сульфид марганца, химическое осаждение, тонкие пленки, оптическая ширина запрещенной зоны, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044453722100211

Сульфид цинка ZnS – представитель широко распространенного семейства халькогенидов металлов A^{II}B^{VI} – в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных широкозонных полупроводников благодаря своим уникальным оптическим свойствам, в частности, повышенному показателю преломления, высокому коэффициенту пропускания, высокой диэлектрической проницаемости, а также химической стойкости и термостабильности. Сульфид цинка находит применение в качестве люминофора при создании светящихся табло, панелей, цветных кинескопов [1, 2], светодиодов [3], сцинтилляционных детекторов [4], ИК-прозрачных окон и линз [5], просветляющих покрытий [6]. За счет своей высокой экологичности ZnS используется в качестве квантовых точек в медицине и создании биосенсоров [7, 8]. Для повышения стабильности и улучшения люминесцентных свойств ис-

следователи обратились к легированию ионами переходных металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni) тонкопленочного сульфида цинка, выступающего в качестве матрицы-хозяина [9]. Введение небольшого количества примесных ионов в изучаемый полупроводник обычно не влияет на кристаллическую структуру матрицы, но ионы примеси образуют дополнительные центры электронно-дырочной рекомбинации, что позволяет проявить сульфиду цинка новые оптические свойства.

Среди переходных металлов достаточно привлекателен марганец Mn, введение которого приводит к изменению структурных и оптоэлектронных свойств материала. Ширина запрещенной зоны E_g в зависимости от содержания марганца, внедренного в пленку ZnS, увеличивается от ~3.6 эВ до 3.85–3.88 эВ [10], от 3.29 до 3.361 эВ [11], от 3.61 до 3.664 эВ [12] и от 3.68 до 3.81 эВ [13]. Однако установлен и противоположный эффект при ле-

гировании марганцем пленок ZnS. Согласно [14], наблюдаемое уменьшение оптической щели с 3.51 до 3.28 эВ обусловлено тем, что Mn занимает позицию либо внедрения, либо замещения Zn^{2+} , а, по мнению авторов [15], подобное снижение E_g наночастиц ZnS с 3.54 до 3.38 эВ объясняется эффектом квантования в кластерах ZnS с повышением концентрации марганца. Таким образом, наблюдается определенная противоречивость полученных результатов, в значительной мере связанная с использованием различных методов получения пленок, среди которых окувание [10], импульсное лазерное напыление [11], спрей-пиролиз [12], химическое осаждение из растворов [13–15], которые характеризуются принципиально различающимися условиями проведения процесса, оказывающими определяющее влияние на свойства пленок. К примеру, размер зерен зависит от создаваемого в реакционной системе пересыщения, а условия синтеза могут способствовать образованию примесных фаз, оказывающих влияние на ширину запрещенной зоны.

Рентгенографическими исследованиями тонких пленок ZnS, допированных Mn, показано, что они могут находиться в двух кристаллических модификациях: сфалерита типа *B3* (пр. гр. $F4\bar{3}m$) или вюрцита типа *B4* (пр. гр. $P6_3mc$) [11, 12]. Полнопрофильный анализ указал на лучшее согласие теоретической и экспериментальной рентгенограмм при использовании модели кубического сульфида цинка типа *B3* при введении 6 и 12% марганца [16], а в [17] при таком же содержании Mn сообщается о формировании сульфида цинка гексагональной структуры *B4*.

Многие исследовательские группы проявили большой интерес к получению этого материала, используя физические (высокочастотное магнетронное распыление, термическое дискретное испарение, импульсное лазерное осаждение [1, 2, 11]) либо химические методы (электрохимическое осаждение, спрей-пиролиз, гидротермальный синтез, золь–гель-метод и химическое осаждение) [8, 10, 13–15, 18–21]. Нами отдано предпочтение методу химического осаждения, не требующему высоких температур и вакуума, позволяющему получать сульфид цинка как на диэлектрических и проводящих подложках в виде тонкопленочных слоев, так и порошков.

Анализ публикаций по химическому осаждению сульфидов металлов позволяет заключить, что исследователями практически не обсуждается вопрос о предварительном установлении концентрационных областей образования твердой фазы изучаемых соединений. Однако следует отметить, что анализ ионных равновесий в реакционной ванне при проведении химического осаждения позволяет с использованием термодинамических констант участвующих в процессе соединений

достаточно надежно прогнозировать условия образования труднорастворимых сульфидных и гидроксидных фаз в системе [21].

В настоящей работе проведены комплексные исследования по термодинамической оценке условий образования, химическому осаждению, исследованию состава, микроструктуры и оптических свойств пленок ZnS, легированных марганцем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкопленочные слои сульфида цинка синтезировали химическим осаждением из водных растворов, содержащих 0.1 моль/л хлорида цинка $ZnCl_2$, 2.5 моль/л водного раствора аммиака, выполняющего роль комплексообразующего и щелочного агента. Источником сульфид-ионов S^{2-} служила тиомочевина N_2H_4CS (1.0 моль/л). Легирование пленок ZnS марганцем Mn^{2+} в процессе химического осаждения осуществляли путем дополнительного введения в реактор от 5×10^{-4} до 10^{-2} моль/л соли $MnCl_2$. Нелегированные и легированные пленки осаждали на предварительно обезжиренные подложки из матированного стекла в течение 120 мин при 353 К в жидкостном термостате “ТС-ТБ-10”, обеспечивающим точность поддержания температуры ± 0.1 К. Толщину полученных пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения $\pm 20\%$.

Микроструктуру и элементный анализ пленок изучали с использованием растровых электронных микроскопов MIRA 3 LMU (при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ) и JEOL JSM-5900 LV с энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250. Размер частиц определяли с помощью программного обеспечения Measurer с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Microsoft Office Excel 2008 и OriginPro 2018.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов 2θ от 10° до 90° с шагом 0.02 град и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре Bruker-D8 в CuK_α -излучении. Из-за малой толщины пленок была применена съемка с использованием метода скользящего луча под углом 5 град при неподвижном положении образца.

Спектры светопропускания пленок ZnS и ZnS(Mn), осажденных на подложку из матированного стекла, снимали на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащен галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Съемку проводили стандартным мето-

дом в диапазоне длин волн 200–1700 нм с шагом сканирования 1 нм.

Спектры фотолюминесценции получали при комнатной температуре с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации люминесценции использовали импульсную ксеноновую лампу (мощность составляла 75 кВт, длительность импульса – 2 мкс, частота импульсов – 80 Гц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки возможности совместного осаждения сульфидов цинка и марганца (II), а также примесных гидроксидных фаз этих металлов проводили анализ ионных равновесий в исследуемой реакционной системе “ $ZnCl_2-MnCl_2-NH_4OH-N_2H_4CS$ ” с использованием необходимых термодинамических величин, приведенных в [22]. В расчетах использовали константы нестойкости образующихся в системе комплексных соединений цинка и марганца с аммиаком, хлорид- и гидроксид-ионами. На рис. 1 приведены результаты расчетов при 298 К в интервале pH от 10 до 14 и варьировании концентраций аммиака в пределах 0–2.5 моль/л, представленные в трехмерных координатах в виде зависимости $pC_n = f(pH, [NH_3])$, характеризующей условия образования труднорастворимых фаз ZnS , $Zn(OH)_2$, MnS , $Mn(OH)_2$. Здесь pC_n – показатель минимальной концентрации соли цинка (марганца), необходимой для образования соответствующей твердой фазы. Исходя из приведенных на рис. 1 граничных условий образования труднорастворимых фаз, можно сделать вывод о том, что образование сульфида цинка будет происходить в диапазоне pH от 11 до 14 при $[NH_3] = 1.0-2.5$ моль/л, а фазы MnS от 10.5 до 13.5 при $[NH_3] = 0.01-0.25$ моль/л. Область формирования примесной фазы $Zn(OH)_2$ лежит в диапазоне pH от 11.0 до 13.5. Увеличение концентрации водного раствора аммиака в реакционном растворе незначительно сужает этот диапазон. Диапазон pH образования $Mn(OH)_2$ немного шире – до pH 14.0. Расчеты, проведенные при 298 К, показывают, что возможность совместного осаждения ZnS и MnS отсутствует. Как показано нами в [23], температурный фактор оказывает существенное влияние на область совместного зарождения и роста твердой фазы сульфидов металлов. Предварительными экспериментами показано, что повышение температуры до 353 К обеспечило получение пленок как ZnS , так и содержащих марганец $ZnS(Mn)$ толщиной ~220 нм, которые служили объектами дальнейших исследований.

С помощью элементного EDX-анализа в бинарной пленке ZnS обнаружен незначительный избыток металла (50.9 ± 5.1 ат. %) по сравнению с

халькогеном (49.1 ± 4.9 ат. %). В тонкопленочных слоях, осажденных в присутствии 0.0005 и 0.005 моль/л $MnCl_2$, также установлен небольшой недостаток серы (49.4 ± 4.9 ат. %) по отношению к Zn (50.6 ± 5.0 ат. %), что, вероятно, связано с образованием на поверхности подложки некоторого количества гидроксида цинка или его основных солей. При этом марганец обнаружить не удалось. Вероятно, это связано с малой толщиной пленок и невысокой точностью используемого метода. При максимальном содержании соли марганца в реакционной ванне получена пленка, в составе которой помимо цинка (48.3 ± 5.0 ат. %) и серы (49.3 ± 4.8 ат. %), обнаружено 2.4 ± 0.2 ат. % марганца.

Электронно-микроскопические изображения обсуждаемых пленок наглядно демонстрируют влияние концентрации хлорида марганца в реакционной ванне на их морфологию и размеры зерен, форму которых можно рассматривать как двояковыпуклых линз, т.е. длина зерен близка ширине при значительно меньшей толщине (рис. 2). Так, если пленка ZnS , сформирована из слипшихся зерен размером ~270–410 нм (рис. 2а), то в слоях сульфида цинка, осажденных в присутствии 0.0005 моль/л соли марганца (II), наряду с относительно крупными зернами (137–210 нм) появляются частицы нанодиапазона (рис. 2б). Размерный ряд зерен, из которых образована пленка $ZnS(Mn)$ при концентрации 0.005 соли марганца в реакционной смеси, довольно обширен. Она состоит из плотно прилегающих друг к другу линзовидных зерен размером ~200 нм с включением более мелких ~116–150 нм, а также единичных зерен размером ~400 нм (рис. 2в). При максимальной концентрации $MnCl_2$ (0.01 моль/л) пленка сформирована из более однородных зерен в виде двояковыпуклых линз размером ~250–300 нм при отсутствии наночастиц (рис. 2г). Однако при ближайшем рассмотрении наблюдаемые зерна состоят из множества более мелких агрегированных наноразмерных частиц. Формирование подобной микроструктуры связано, вероятно, с гидролизом соли цинка и образованием полиядерных гидроксокомплексов ($Zn_2(OH)_6^{2-}$), о которых упоминается в [24]. А в работе [25] потенциометрическим титрованием растворов хлорида цинка установлено, что повышение его концентрации сопровождается увеличением количества образующихся полиядерных структур и малорастворимых соединений цинка, обладающих разветвленной структурой и способствующих созданию множественных центров зародышеобразования. Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение хлорида марганца обеспечивает получение пленок с зернами меньшего размера по сравнению с ZnS , а доля наночастиц (1–100 нм) в них вначале растет, а затем наблюдается их снижение

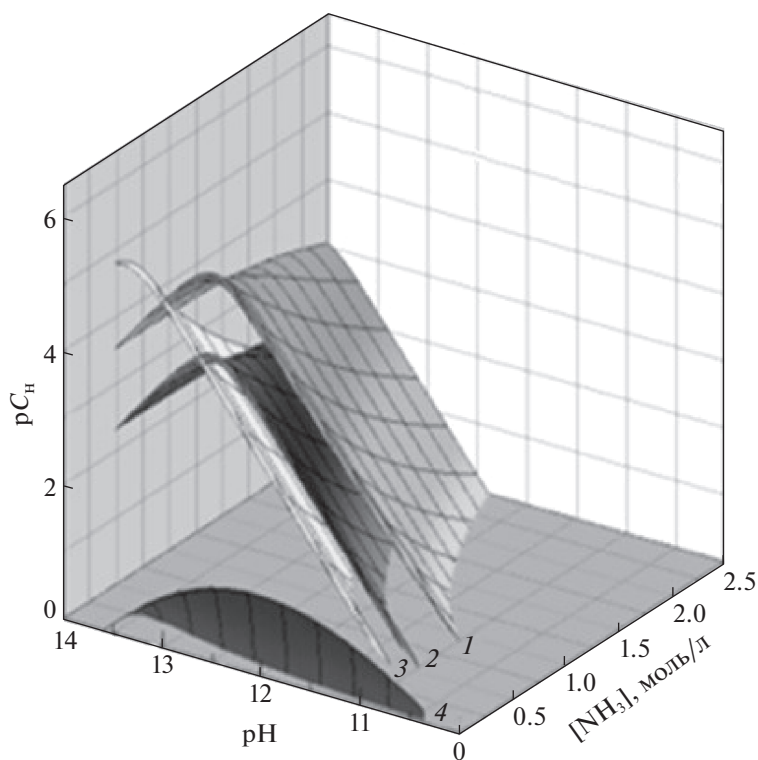


Рис. 1. Концентрационные условия образования ZnS (1), $Zn(OH)_2$ (2), $Mn(OH)_2$ (3), MnS (4) в реакционной системе “ $ZnCl_2 - MnCl_2 - NH_4OH - N_2H_4CS$ ” в зависимости от pH и содержания аммиака. Расчеты выполнены при $[N_2H_4CS] = 1$ моль/л и $T = 298$ К.

вплоть до полного отсутствия при максимальной концентрации допанта.

Экспериментальные рентгенограммы тонкопленочных слоев ZnS и $ZnS(Mn)$, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л $MnCl_2$, имеют типичный вид для аморфного материала (рис. 3). Известно, что на кривых рассеяния рентгеновских лучей аморфными материалами вместо отдельных (уширенных) рефлексов наблюдается непрерывное распределение интенсивности в виде диффузных колец (гало) [26]. Структура аморфных материалов характеризуется ближним порядком в расположении атомов ближайшего окружения. Один из способов подтверждения – построение модели ближайшего расположения атомов в аморфном состоянии и сравнение теоретической кривой с экспериментальной рентгенограммой. Межатомные расстояния и число атомов в ближних координационных сферах для расчета кривой берутся из структурных данных кристаллической решетки.

Поэтому нами для оценки реального состояния пленки были использованы два подхода: теоретический расчет кривой рассеяния рентгеновских лучей по формуле для твердого изотропного тела, приведенный в [26], и описание профиля экспериментальной рентгенограммы согласно

“мелкокристаллической” модели с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда. Выявленное в работе совпадение угловых положений гало позволило подтвердить предположение, что синтезированные пленки находятся в аморфном состоянии с расстояниями между атомами, характерными для гексагональной решетки вюрцита типа $B4$ (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$). Для всех образцов как пример минимизации показаны разности между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. На вставке рис. 3 приведены экспериментальная (3) рентгенограмма и рентгенограммы, рассчитанные двумя методами: теоретическая по формуле рассеяния для твердого изотропного тела [26] (1) и с использованием полнопрофильного анализа (2). При расчете было проведено варьирование ширины рефлексов в предположении, что их уширение обусловлено малым размером зерна. Полученное согласие теоретического профиля с экспериментальным, как видно из рис. 3, позволило оценить размер зерна (~ 0.7 нм), который соизмерим с размером одной ячейки. Совершенно очевидно, что понятием кристалла нецелесообразно пользоваться в том случае, когда размер его равен одной ячейке. Ведь основное свойство кристалла – трехмерная периодичность, которой здесь нет.

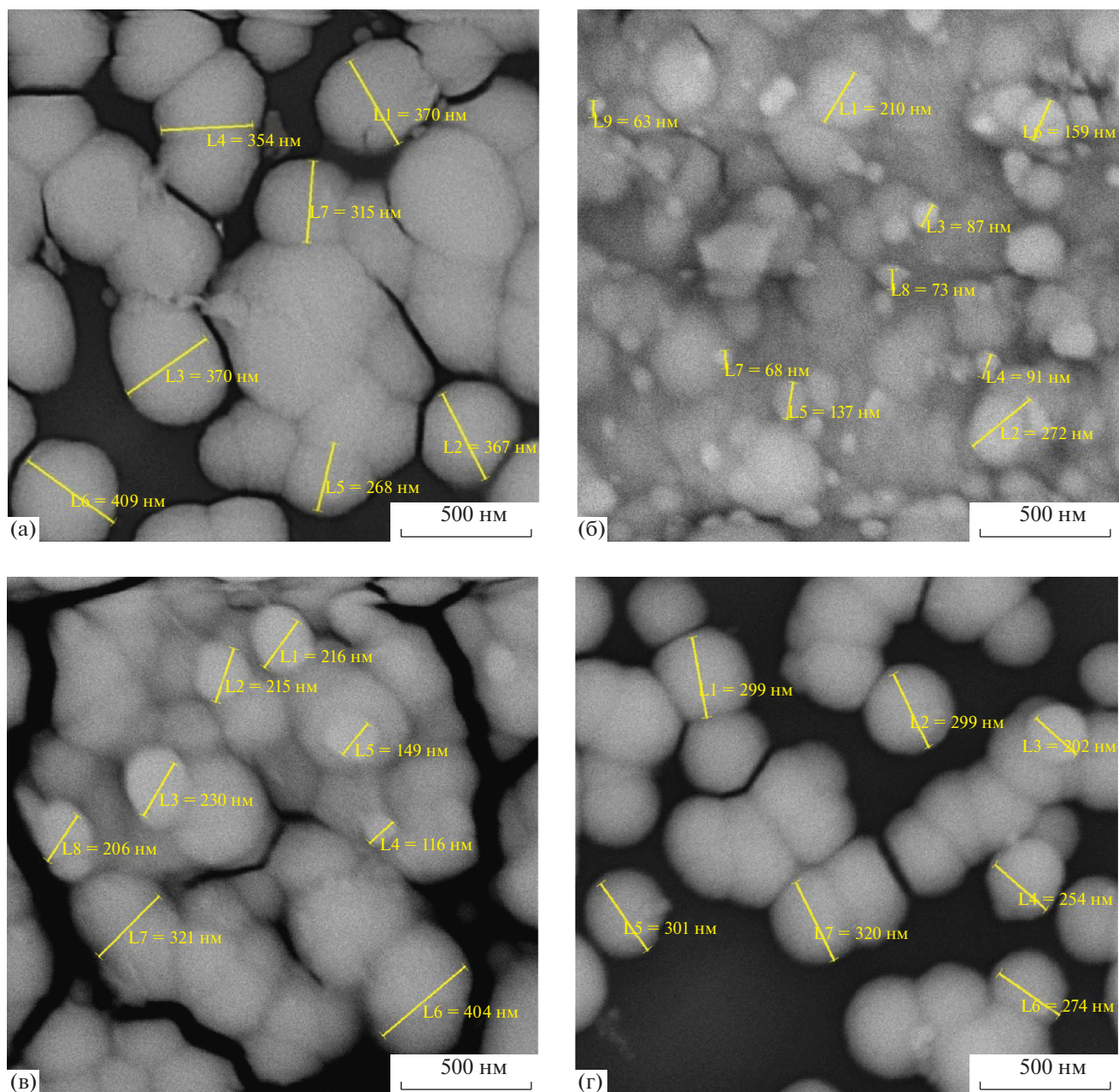


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленки ZnS (а) и легированные марганцем слои ZnS(Mn), полученные химическим осаждением из реакционных ванн, содержащих 0.0005 (б), 0.005 (в) и 0.01 (г) моль/л MnCl_2 .

Оптические свойства пленок ZnS и ZnS(Mn) были исследованы в ультрафиолетовом, видимом и ИК-диапазонах длин волн ($0.7 \text{ эВ} < E < 6.2 \text{ эВ}$). На рис. 4а приведены их спектры светопропускания $T(\lambda)$, в которых можно выделить достаточно протяженный участок, охватывающий диапазон длин волн от 300 до 1000 нм с наблюдаемым постепенным снижением светопропускания. Для пленки, синтезированной из реакционной смеси с содержанием 0.01 моль/л MnCl_2 , обнаружено явное смещение обсуждаемой области спектра в

сторону больших длин волн. В высокоэнергетической части спектра ($\lambda < 300 \text{ нм}$) происходит существенное поглощение падающего излучения $T \rightarrow 0$, что связано с высокой вероятностью межзонных электронных переходов в осажденных слоях и в материале подложки. Полученные сведения были использованы для определения величины запрещенной зоны E_g пленок ZnS и ZnS(Mn).

Как уже отмечалось, согласно литературным данным, ZnS – прямозонный проводник с вели-

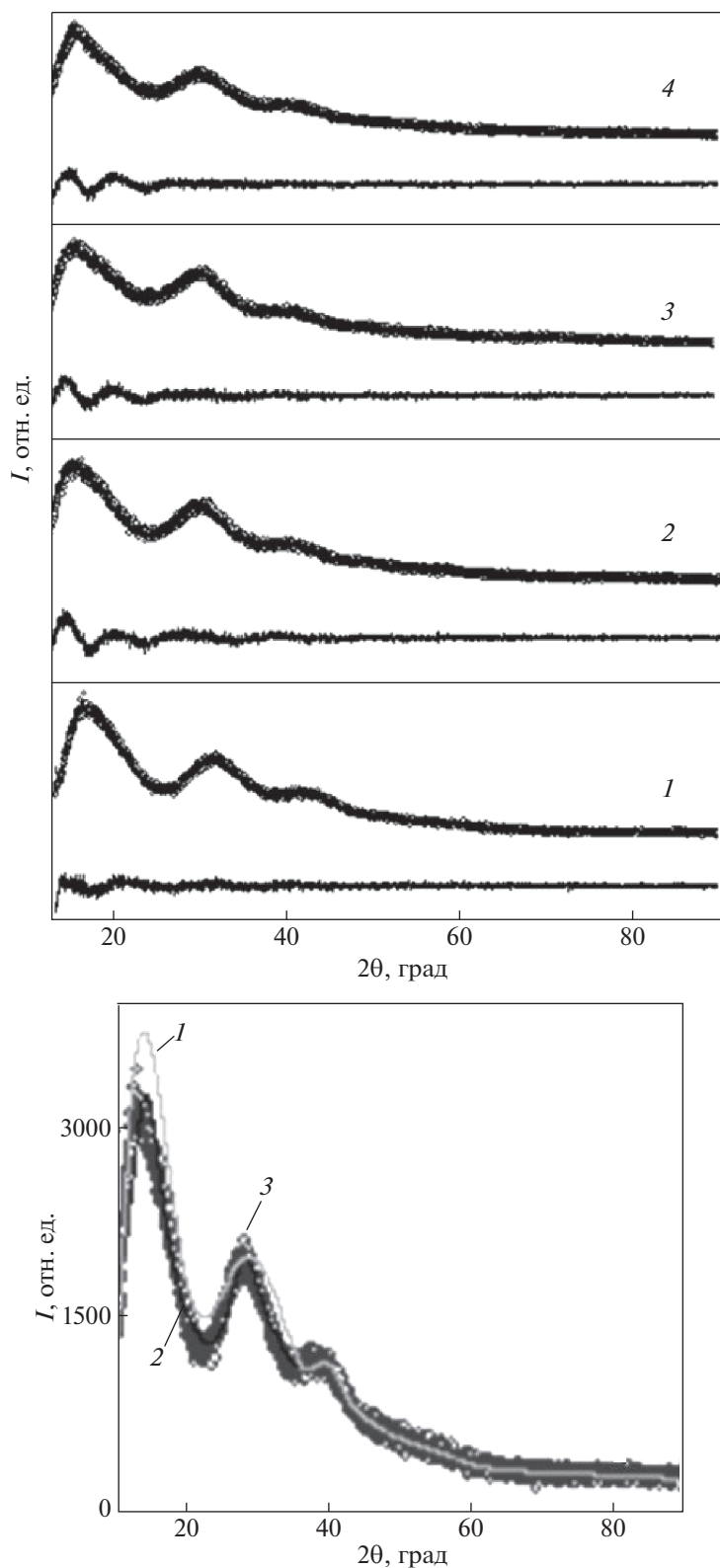


Рис. 3. Экспериментальные рентгенограммы пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4) моль/л $MnCl_2$, гексагональной структуры типа $B4$ (пр. гр. $R6_3mc$). Для всех образцов как пример минимизации показаны различия между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. На вставке приведены экспериментальная рентгенограмма (3) и рентгенограммы, рассчитанные двумя методами: по формуле рассеяния для твердого изотропного тела [26] (1) и с использованием полнопрофильного анализа (2).

чиной $E_g = \sim 3.41\text{--}3.77$ эВ [27]. В предположении о прямом разрешенном типе межзонных переходов в изучаемых пленках ZnS и ZnS(Mn) предварительно для каждого пленочного образца был оценен коэффициент поглощения. Затем были построены функции $[\alpha h\nu]^2 = f(h\nu)$, приведенные на рис. 4б. Наибольший интерес представляла область 1.2–4.1 эВ, в которой, как ранее было отмечено, возможно, явное изменение оптических характеристик изучаемых слоев. Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс позволила определить величину запрещенной зоны, которая для индивидуального слоя ZnS составила 3.68 эВ, что согласуется с литературными данными. Для исследуемых пленок ZnS(Mn), осажденных из реакционных ванн, содержащих 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л MnCl_2 , ширина запрещенной зоны E_g монотонно уменьшается в ряду 3.65, 3.64 и 3.54 эВ. Полученная зависимость объясняется вхождением марганца в кристаллическую решетку сульфида цинка и его влиянием на ширину запрещенной зоны слоя ZnS(Mn).

В настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных исследованию природы фотолюминесценции в ZnS. Возникновение люминесценции в недопированном сульфиде ZnS обычно объясняют формированием внутри запрещенной зоны полупроводника различных дефектных состояний, обусловленных вакансиями серы и цинка. Введение в решетку сульфида цинка ионов металлов способствует образованию примесных состояний, что, в свою очередь, приводит к появлению новых путей релаксации из возбужденного состояния и существенно влияет на люминесцентные свойства полученных соединений [28–30].

Спектры фотолюминесценции пленок индивидуального сульфида ZnS и легированного марганцем ZnS(Mn) показаны на рис. 5а. Во всех спектрах присутствует широкая полоса в видимой области с максимумами при 425 и 448 нм. Согласно проанализированным литературным источникам, люминесценция в области 400–430 нм связана с наличием в решетке вакансий серы (V_S), эмиссия в области 430–470 нм обусловлена вакансиями цинка (V_{Zn}), а излучение в диапазоне 470–560 нм может быть вызвано процессом рекомбинации с участием обоих состояний [28, 29, 31–33]. На рис. 5б и 5в представлены результаты разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции ZnS и ZnS(Mn) (0.01 моль/л) на индивидуальные полосы гауссовой формы. Видно, что по мере увеличения концентрации допанта происходит существенное увеличение интенсивности полосы с максимумом при 580 нм, в то время как интенсивность двух коротковолновых компонент равномерно уменьшается. Исходя из

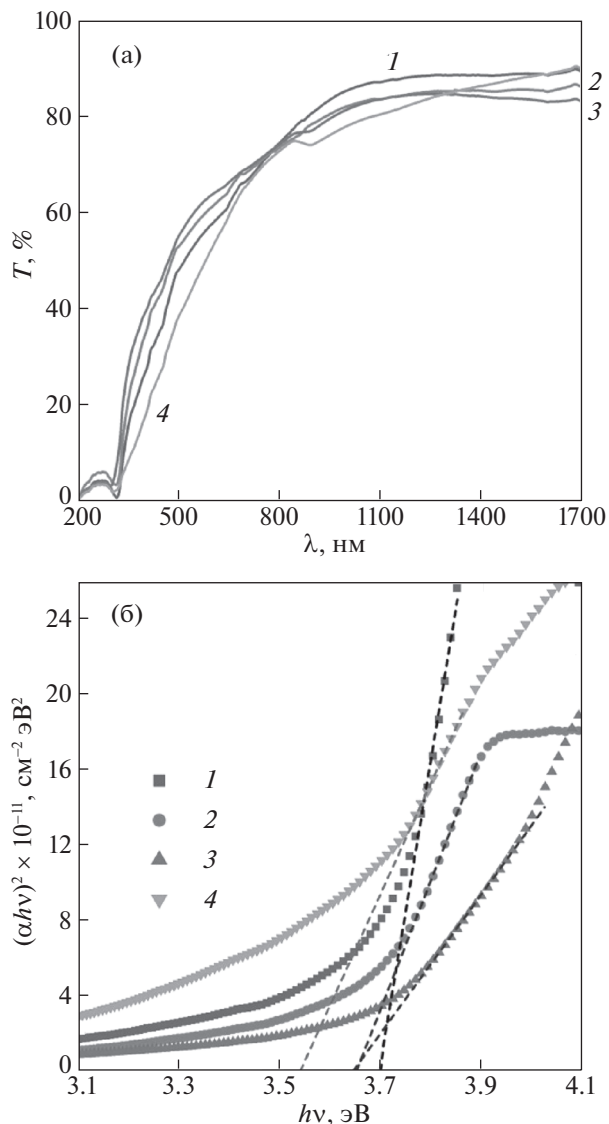


Рис. 4. Спектры пропускания (а) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g (б) пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005(2), 0.005 (3) и 0.01 (4) моль/л MnCl_2 .

полученных данных был сделан вывод о том, что люминесценция в области 570–620 нм обусловлена внутрицентровыми переходами ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в ионах Mn^{2+} [32–34]. Энергия этих переходов напрямую зависит от величины и симметрии кристаллического поля, в котором находится излучающий ион, вследствие чего положение максимума соответствующей полосы в спектрах люминесценции разных соединений, активированных Mn^{2+} , может значительно отличаться [35]. Например, для $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ максимум излучения, обусловленного переходами ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow$

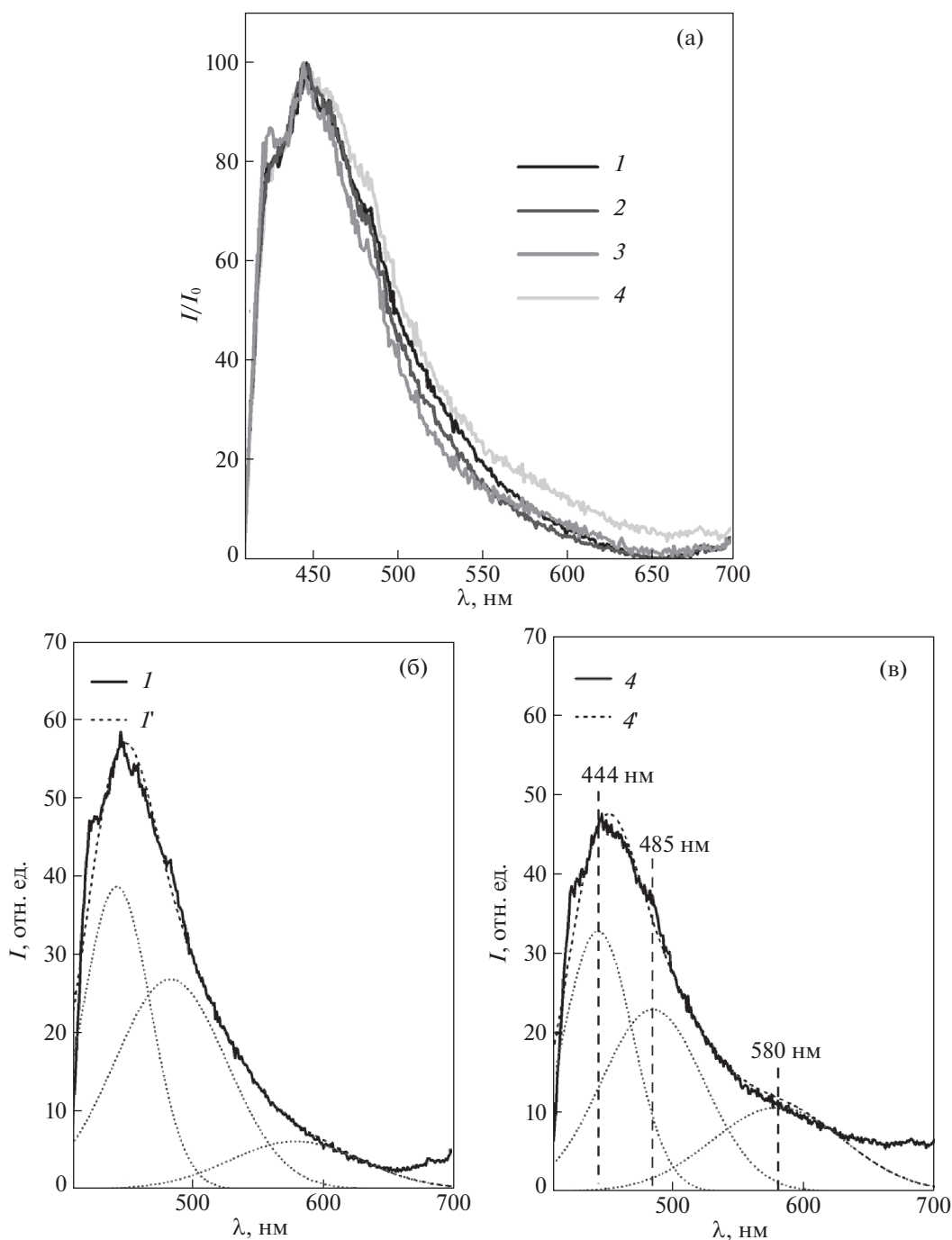


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм) пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 моль/л (4) хлорида марганца MnCl_2 (а); результат разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции пленок ZnS (б) и ZnS(Mn) (в) на индивидуальные полосы гауссовой формы; I' и $4'$ – сглаженные кривые.

$\rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, наблюдается при 490–520 нм [35], для $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ – при 520–580 нм [36], для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ – при 522–557 нм [37], а для $\text{MgSiO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ при 660–685 нм [38]. Из приведенных спектров фотолюминесценции видно, что для пленки, полученной с максимальной добав-

кой соли марганца, относительная интенсивность в области 580–620 нм в 2 раза превышает значение, полученное для других тонкопленочных слоев. Кроме того, рядом авторов отмечается, что излучение в обсуждаемой области может усиливаться за счет увеличения концентрации

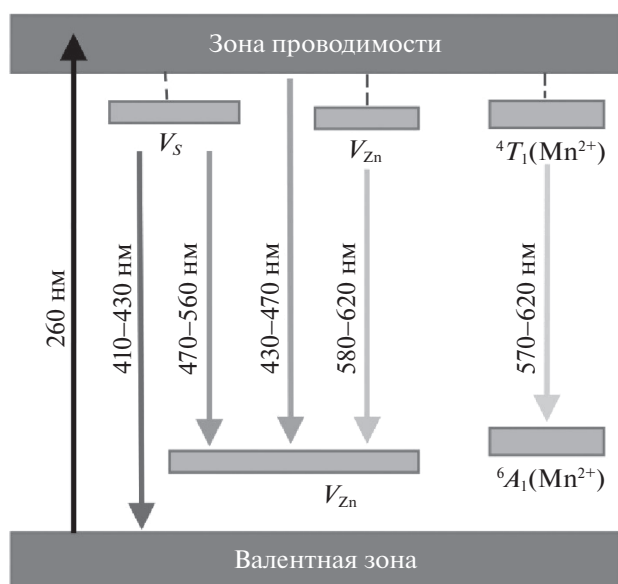


Рис. 6. Схема переходов, происходящих в пленках ZnS(Mn), под воздействием возбуждающего излучения. Излучательные переходы изображены сплошными линиями, безызлучательные – пунктирными.

межузельных атомов Zn (I_{Zn}), возникающих в процессе замещения [29].

На рис. 6 представлена схема переходов, приводящих к появлению люминесценции в пленках ZnS(Mn). Наличие в решетке вакансий серы приводит к формированию донорных состояний вблизи дна зоны проводимости, в то время как состояния, обусловленные вакансиями цинка, являются акцепторными и располагаются над потолком валентной зоны. Примесные уровни Mn^{2+} также локализованы в запрещенной зоне полупроводника. Таким образом, для возбужденного электрона в пленках ZnS(Mn), существует несколько путей возвращения в основное состояние.

Для всех исследуемых образцов была изучена кинетика затухания фотолюминесценции при длинах волн испускания $\lambda_{em} = 448$ нм и возбуждения $\lambda_{ex} = 260$ нм, полученные кривые затухания приведены на рис. 7.

Как показали результаты проведенных измерений, во всех случаях интенсивность свечения после прекращения возбуждающего импульса убывает по экспоненциальному закону, что экспериментально реализуется для пленочных образцов с малой концентрацией центров, когда они не взаимодействуют друг с другом. Также было обнаружено, что тушение люминесценции при исследуемой длине волны не зависит от концентрации легирующей примеси и для всех пленоч-

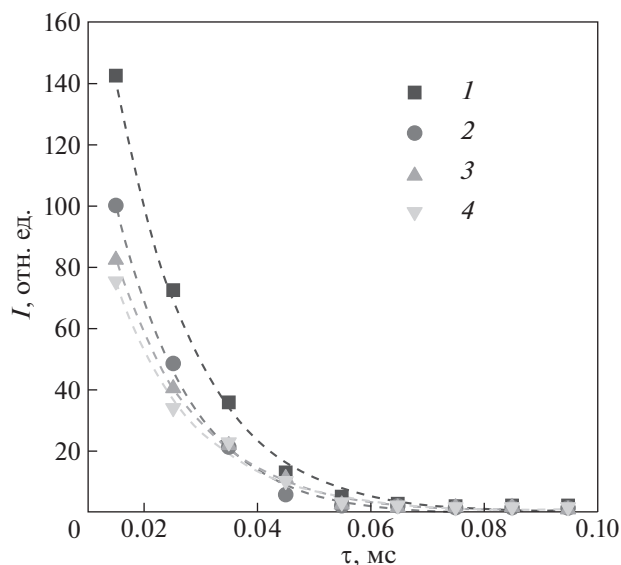


Рис. 7. Кривые затухания фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 260$ нм, $\lambda_{em} = 448$ нм) для пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 моль/л (4) хлорида марганца $MnCl_2$.

ных образцов происходит с близкой скоростью и временем затухания $\tau = 13-15$ мкс.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в решетку ионов Mn^{2+} не влияет на концентрацию структурных дефектов в ZnS, и, по-видимому, не создает дополнительных путей для релаксации с дефектных состояний. Обращает на себя внимание равномерное снижение интенсивности полосы с максимумом при 448 нм, что наблюдалось и в спектрах люминесценции образцов. Можно предположить, что часть возбужденных электронов из зоны проводимости переходит непосредственно на $4T_1(4G)$ уровень Mn^{2+} , что приводит к уменьшению вероятности переходов из зоны проводимости на акцепторные состояния V_{Zn} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением при фиксированных концентрациях хлорида цинка, водного раствора аммиака и тиомочевинны при изменении концентрации от 0.0005 до 0.01 моль/л хлорида марганца на подложках из стекла получены пленки ZnS(Mn) толщиной ~ 220 нм. EDX-анализом пленок ZnS и ZnS(Mn) установлен незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном. В пленке, осажденной при максимальной концентрации соли марганца, содержание допанта составило 2.5 ± 0.25 ат. %.

С повышением содержания $MnCl_2$ в реакционной ванне пленки $ZnS(Mn)$ образованы зернами в виде двояковыпуклых линз меньшего размера по сравнению с ZnS , а доля нанозерен вначале растет, затем снижается, а при максимальной концентрации соли допанта приводит к полному их отсутствию.

Рентгеноструктурным анализом установлено образование аморфных слоев ZnS и $ZnS(Mn)$ с ближним порядком окружения атомов по типу гексагональной структуры $B4$ (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$). Расчетом показано влияние атомов допанта на межатомные расстояния в ближайших его сферах.

Исследованы спектры светопропускания пленок $ZnS(Mn)$ в диапазоне длин волн от 200 до 1700 нм. Определена оптическая ширина запрещенной зоны образцов с различной концентрацией легирующей примеси. Ширина запрещенной зоны E_g нелегированной пленки ZnS (3.68 эВ) уменьшается до 3.65, 3.64 и 3.54 эВ с увеличением концентрации соли марганца в реакционной смеси соответственно до 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л.

Установлено, что вхождение марганца в ZnS приводит к возникновению люминесценции в видимом спектральном диапазоне (580–620 нм), а относительная интенсивность фотолюминесценции для пленки, полученной с максимальной добавкой соли марганца, в 2 раза превышает значение для других слоев. Показано, что тушение люминесценции при длине волны $\lambda_{em} = 448$ нм ($\lambda_{ex} = 260$ нм) не зависит от концентрации легирующей примеси и составляет ~ 14 мкс.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-48-660041p_a, государственного задания Минобрнауки (тема “Поток” № 122021000031-8). Оптические исследования выполнены в ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Díaz-Reyesa J., Castillo-Ojeda R.S., Sánchez-Espíndola R. et al.* // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.11.012>
2. *Крылов П.Н., Гильмутдинов Ф.З.* // *ФТП.* 2011. Т. 45. С. 1571.
3. *Singh A.K., Yadav R.K., Mishra D. et al.* // *Desalination.* 2020. V. 493. P. 114652. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114652>
4. *Guzman-Garcia K.A., Vega-Carrillo H.R., Gallego E. et al.* // *Radiat. Meas.* 2017. V. 107. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.11.001>
5. *Vilkova E.Y., Timofeev O.V.* // *Mech. Opt.* 2010. V. 69. P. 9.
6. *Tec-Yam S., Rojas J., Rejón V. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.063>
7. *Tilakraj T.S., Mallikarjun K.P., Vighneshwar S.B. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 47. № 14. P. 4189. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.455>
8. *Mostafa M., Nady El.J., Ebrahim S.M. et al.* // *Opt. Mater.* 2021. V. 112. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110732>
9. *Poggio S., Wang B., Gibson U.J. et al.* // *Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 14208. <https://doi.org/10.1039/C5CP00574D>
10. *Джафаров М.А., Насуров Е.Ф., Джафарли Р.С.* // *Неорган. матер.* 2017. Т. 53. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010055>
11. *Choi B., Shim H., Allabergenov B. et al.* // *Opt. Mater. Express.* 2016. V. 6. P. 2336. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002336>
12. *Zaware R.V., Borse R.Y., Wagh B.G.* // *Mater. Sci. Poland.* 2017. V. 35. P. 291. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0024>
13. *Babu P., Reddy M.R.V., Kondaiiah S. et al.* // *Optik.* 2017. V. 130. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.083>
14. *Binu P.J., Muthukumaran S.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 43. P. 3762. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.411>
15. *Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N.* // *Cerâmica.* 2013. V. 59. P. 395
16. *Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2019. № 2. С. 28. <https://doi.org/10.1134/S0207352819020173>
17. *Demirselcuk B., Kus E., Kucukarlan A. et al.* // *Phys. B: Cond. Mat.* 2021. V. 622. P. 413353. DOI: 413353 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021>
18. *Ebrahimi S., Yarmand B., Naderi N.* // *Sens. Actuators A.* 2020. V. 303. P. 111832. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111832>
19. *Suyver J.F., Wuister S.F., Kelly J.J. et al.* // *Nano Lett.* 2001. V. 1. № 8. P. 429. <https://doi.org/10.1021/nl015551h>
20. *Maskaeva L.N., Shemyakina A.I., Markov V.F. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 9. P. 1417. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090062>
21. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент.* Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
22. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1989. 448 с.
23. *Маскаева Л.Н., Ваганова И.В., Марков В.Ф. и др.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 5. С. 553. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100032>

24. *Kreżela A., Maret W.* // Arch. Biochem. Biophys. 2016. V. 611. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.04.010>
25. *Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 142.
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120117>
26. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952, 589 с.
27. *La Porta F.A., Andrés J., Li M.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 37. P. 20127.
<https://doi.org/10.1039/C4CP02611J>
28. *Lee S., Song D., Kim D. et al.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 342.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00483-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00483-X)
29. *Peng W.Q., Cong G.W., Qu S.C. et al.* // Opt. Mater. 2006. V. 29. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.003>
30. *Hafeez M., Al-Asbahi B.A., Jumali M.H.H. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 117. P. 105193.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105193>
31. *Lipina O.A., Gagarin R.A., Maskaeva L.N. et al.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2063. P. 040034.
<https://doi.org/10.1063/1.5087366>
32. *Murase N., Jagannathan R., Kanematsu Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 754.
<https://doi.org/10.1021/jp9828179>
33. *Becker W.G., Bard A.J.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4883.
34. *Huong T.T.T., Loan N.T., Loc D.X. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 113. P. 110858.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110858>
35. *Shcherbakov V.D., Nizamutdinov A.S.* // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.054>
36. *Singh S.G., Sen S., Patra G.D. et al.* // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014>
37. *Krasnenko T.I., Enyashin A.N., Zaitseva N.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153129.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153129>
38. *Lin L., Yin M., Chaoshu S. et al.* // J. Rare Earths. 2006. V. 24. P. 104.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60334-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60334-2)