

INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Lodygin Aleksey Dmitrievich**, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of Applied Biotechnology Department, Institute of living systems, North-Caucasus Federal University. E-mail: allodygin@yandex.ru
- Shatravina Maria Alekseevna**, 1st-year Master Course Student of Applied Biotechnology Department, Institute of living systems, North-Caucasus Federal University. E-mail: mashatravina@mail.ru
- Slusarev Gennadiy Vasilyevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Automated Systems Information Security Department, Institute of Information Technology and Telecommunications, North-Caucasus Federal University. E-mail: gslusarev@ncfu.ru
- Ponomarev Vladislav Alekseevich**, candidate of Technical Sciences, Senior Teacher of Applied Biotechnology Department, Institute of living systems, North-Caucasus Federal University. E-mail: vladmail84@mail.ru

УДК 538-958

**Михнев Леонид Васильевич, Бондаренко Евгений Алексеевич,
Валухов Дмитрий Петрович, Скоморохов Алексей Александрович,
Чапур Олег Михайлович, Ильясов Асхат Шавкетович,
Анненко Михаил Иванович, Сбитнева Анна Сергеевна**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $ZnS:Mn,Cl$ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

Проведено исследование спектров фотовозбуждения кристаллофосфоров $ZnS:Mn,Cl$ с различной концентрацией активатора в стационарном и динамическом режимах. Установлено, что на форму спектров фотовозбуждения большое влияние оказывают как концентрация марганца, так и режим возбуждения (стационарный и динамический). Проведено исследование кинетики люминесценции кристаллофосфора $ZnS:Mn,Cl$ с концентрацией марганца 1,1 вес. %. На основании анализа влияния концентрации активатора и режима возбуждения на форму спектров фотовозбуждения, а также кинетики фотолюминесценции предложены возможные пути передачи энергии иону марганца в $ZnS:Mn,Cl$.

Ключевые слова: фотолюминофоры, ZnS , марганец, люминесценция, твердофазный синтез.

**Leonid Mikhnev, Evgheny Bondarenko, Dmitry Valyukhov, Oleg Chapura,
Alexey Skomorokhov, Askhat Ilyasov, Mihail Annenko, Anna Sbitneva**
**STUDY OF PHOSPHORS $ZnS:Mn,Cl$ PHOTOLUMINESCENCE UNDER DYNAMICAL
PHOTOEXCITATION**

Photoluminescence excitation of $ZnS:Mn,Cl$ with different activator concentration was study using static and dynamical photoexcitation regimes. We determined that concentration of manganese and regime of photoexcitation has a great influence on form of photoluminescence excitation spectra. Luminescence kinetic curves of $ZnS:Mn,Cl$ phosphorous with 1,1 wt % manganese were measured. We basing on analysis of dependence of photoluminescence from concentration of manganese and influence of regimes of photoexcitation have offered potential mechanism of transmission energy to manganese ions in $ZnS:Mn,Cl$.

Key words: phosphorous, ZnS , manganese, luminescence, solid-state synthesis.

Введение / Introduction. В настоящее время кристаллофосфоры $ZnS:Mn$ находят широкое применение в качестве активных слоев в сенсорных приборах [1], малотоксичных фотолюминофорах [2], электролюминесцентных приборах [3] и др. Большие возможности применения $ZnS:Mn$ связаны с высокой эффективностью излучательных переходов иона марганца, находящегося в кристаллической ре-

шетке сульфида цинка. Однако до настоящего времени открытым остается вопрос о природе марганцевых центров свечения и механизмах их возбуждения. Наиболее информативным в этом случае является метод фотовозбуждения. При этом анализ параметров и характеристик люминесценции при стационарном и динамическом фотовозбуждении (с использованием периодического прерывания потока возбуждающего излучения) позволяет более глубоко рассмотреть процессы, приводящие к свечению ZnS:Mn .

Материалы и методы / Materials and methods. В качестве экспериментальных образцов был взят ряд кристаллофосфоров ZnS:Mn,Cl с содержанием активатора 0,12; 0,5; 1,1; 2,2; 4 и 6 вес. %, полученных твердофазным синтезом. Активатор вводился в виде соли MnCl_2 , для улучшения его растворимости в шихту добавляли минерализаторы (плавни). Высокотемпературный синтез люминофора ZnS:Mn,Cl проводился при температуре 970 °С в течение 110 минут в слабо восстановительной атмосфере.

Спектры фотовозбуждения и кинетика люминесценции измерялись с помощью универсального измерительного комплекса [4]. Комплекс позволяет проводить измерения в диапазоне длин волн от 300 нм до 800 нм с погрешностью, равной ± 1 нм. Измерения спектров фотовозбуждения люминесценции проводились двухканальным методом в стационарном и динамическом режимах. При этом в динамическом режиме полезным считали только переменный сигнал. Для прерывания потока излучения использовался управляемый шаговый двигатель с обтюратором (секторным диском). Измерения в динамическом режиме проводили с частотой 47 Гц.

Результаты и обсуждение / Results and discussion. На рис. 1 показаны спектры фотовозбуждения ряда ZnS:Mn,Cl кристаллофосфоров, измеренные в стационарном (а) и в динамическом (б) режимах. Их регистрация осуществлялась для области люминесценции 580–590 нм, соответствующей максимуму желто-оранжевой полосы свечения ZnS:Mn [5].

Спектр фотовозбуждения люминесценции для каждого образца серии состоит из двух областей, фундаментальной (F1 и F2 на рисунке 1) и активаторного (A1 и A2 на рис. 1).

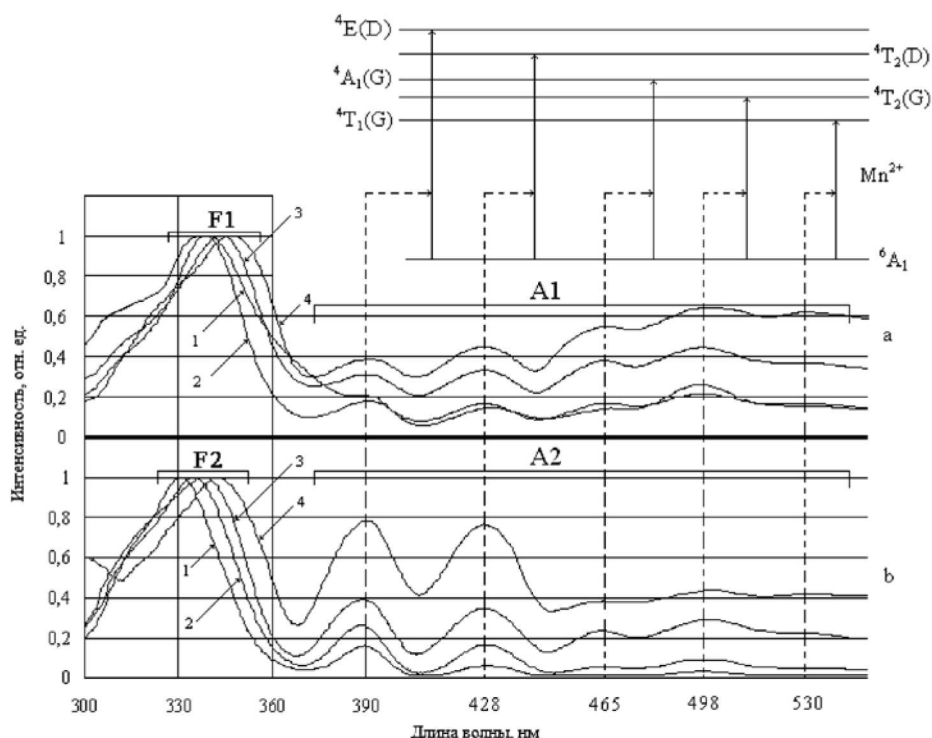


Рис. 1. Спектры фотовозбуждения ZnS:Mn,Cl кристаллофосфоров, измеренные в стационарном (а) и в динамическом (б) режимах, кривым – 1, 2, 3 и 4 соответствуют спектры возбуждения образцов с концентрацией марганца соответственно 0,12; 0,5; 2,2 и 6 вес. %, на вкладке представлена диаграмма переходов в ионе Mn^{2+} .

Как видно из данного рисунка, наиболее эффективное возбуждение люминесценции наблюдается в фундаментальной области (330–370 нм), где кристаллофосфор имеет спектральный максимум, связанный с межзонным поглощением. Здесь необходимо отметить, что его положение изменяется в зависимости от концентрации введенного марганца. Образец с большим содержанием активатора в решетке основы имеет максимум, расположенный в области больших длин волн. Зависимость смещения максимумов в фундаментальной области от концентрации марганца представлена на рис. 2.

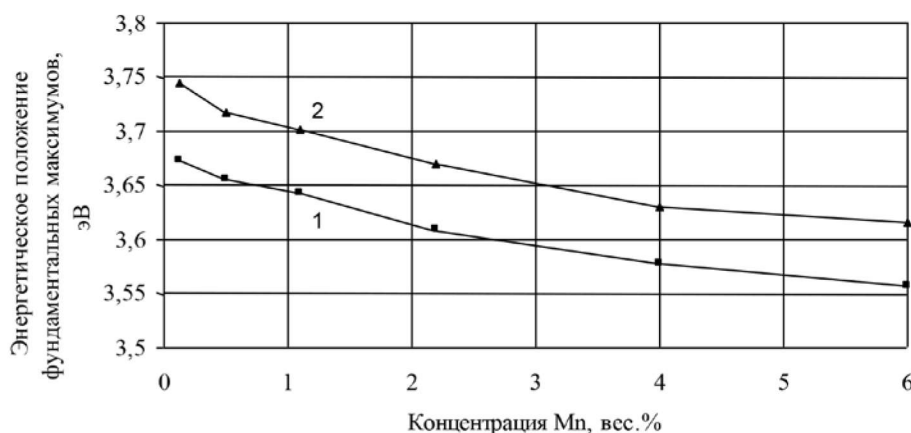


Рис. 2. Зависимость положения фундаментальных максимумов от концентрации марганца: кривая 1 – стационарный режим, кривая 2 – динамический режим

Это смещение, по-видимому, определяется деформацией кристаллической решетки ZnS. Действительно, так как ионный радиус марганца (0,80 Å) больше, чем у цинка (0,74 Å), то неизбежно возникают внутренние напряжения кристаллической решетки. Введение достаточно большой концентрации активирующей примеси сильно деформирует кристаллическую решетку, вызывая уменьшение ширины запрещенной зоны кристаллофосфора.

Из рис. 2 также видно, что при динамическом возбуждении спектральные максимумы смещены в коротковолновую область, относительно максимумов, измеренных при стационарном возбуждении. Величина смещения составляет от 0,060 до 0,065 эВ. В кристаллофосфорах всегда имеются различные дефекты, создающие энергетические уровни, расположенные вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Наблюдаемое смещение можно объяснить уменьшением вклада медленных процессов, характерных для мелких ловушек донорного и акцепторного типа.

Возбуждение люминесценции возможно не только в результате ионизации кристаллической решетки основания кристаллофосфора, но и при непосредственном (активаторном) поглощении энергии центром свечения. В области активаторного поглощения (370–550 нм) имеется пять полос, связанных с непосредственным возбуждением иона марганца. Максимумы полос приходятся на длины волн: 390 нм (3,18 эВ), 428 нм (2,9 эВ), 465 нм (2,66 эВ), 498 нм (2,48 эВ) и 530 нм (2,34 эВ). Им соответствуют переходы 3d электронов иона Mn^{2+} : $6A1 \rightarrow {}^4E(D)$, $6A1 \rightarrow {}^4T_2(D)$, $6A1 \rightarrow {}^4A1(G)$, $6A1 \rightarrow {}^4T_2(G)$ и $6A1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ [6], изображенные на вкладке рис. 1. Как видно из рис. 1, активаторные максимумы спектрально устойчивы, их положение не зависит от концентрации введенного марганца и режима возбуждения. Очевиден также рост интенсивности активаторного фотовозбуждения при увеличении содержания Mn в решетке основы ZnS.

Следует отметить, что спектры фотовозбуждения сульфида цинка, активированного марганцем, существенно зависят от используемого режима возбуждения. Применение динамического режима приводит, во-первых, к увеличению вклада в спектр активаторных полос 390 нм и 428 нм относи-

тельно фундаментальной области; во-вторых, к перераспределению вклада различных активаторных полос; наибольший вклад в спектр дают полосы 390 нм и 428 нм, в то время как роль других уменьшается. Различия в спектрах возбуждения могут быть объяснены различной кинетикой люминесценции.

В настоящей работе была измерена кинетика люминесценции образца, содержащего 1,1 вес. % Mn при возбуждении как в фундаментальную область, так и в активаторные полосы. Именно этот образец является самым ярким. Так как, с одной стороны, яркость люминесценции растет пропорционально концентрации введенного марганца [7], с другой стороны, с ростом концентрации активатора в кристаллофосфоре из-за образования ассоциатов типа $Mn^{2+} - Mn^{2+}$, ответственных за безызлучательные переходы, яркость уменьшается. Конкуренция этих процессов приводит к тому, что образец с концентрацией Mn, равной 1,1 %, является самым ярким в ряду. Измерение его кинетики люминесценции технически легче осуществить. Кинетика люминесценции представлена на рис. 3.

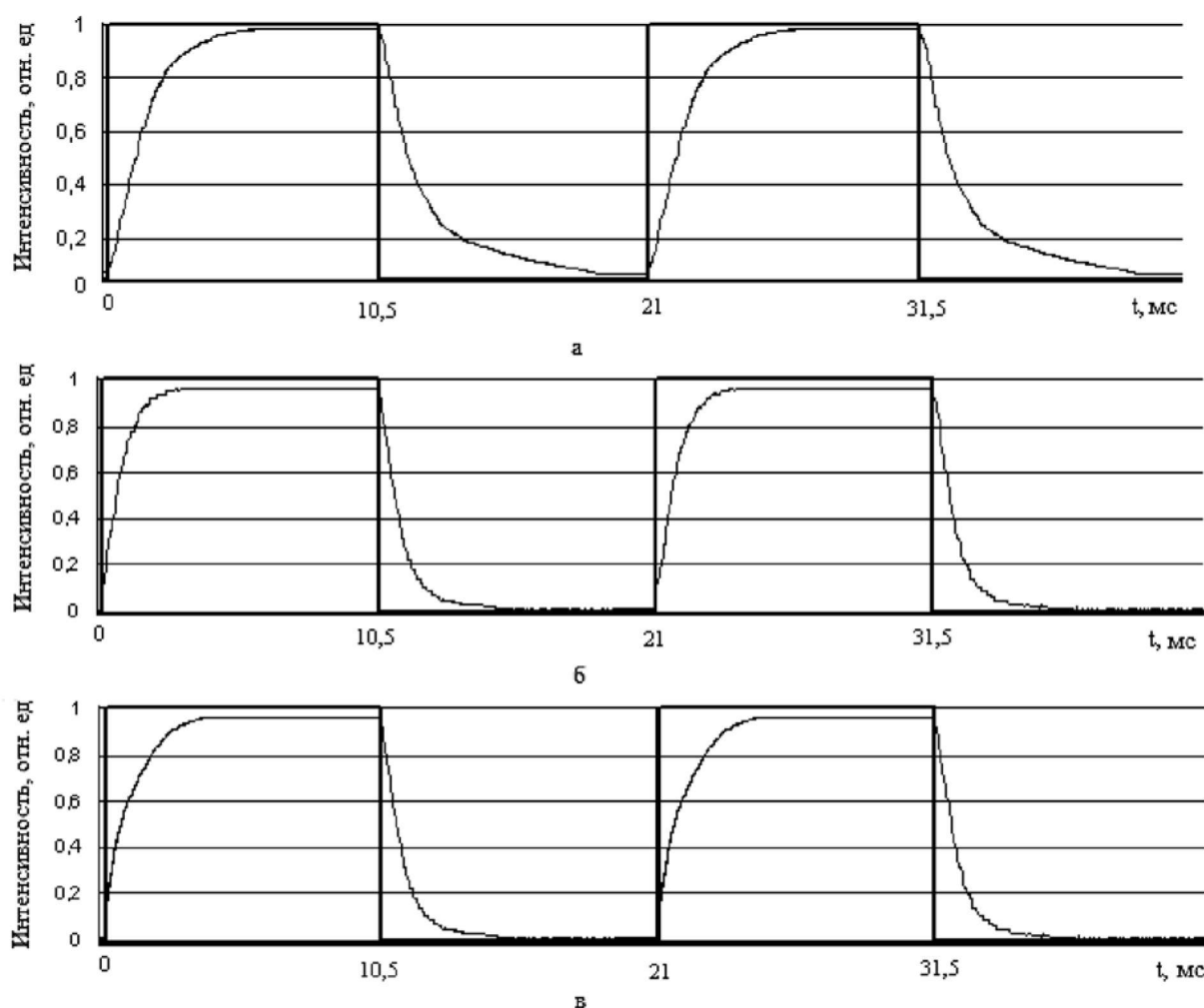


Рис. 3. Кинетика «разгорания-затухания» люминесценции, при возбуждении прямоугольными импульсами света различной длины волны: а – 340 нм; б – 390 нм и 428 нм; в – 465 нм, 498 нм и 530 нм

Кинетика люминесценции существенно зависит от длины волны возбуждения. Самыми медленными являются процессы разгорания и затухания люминесценции при фундаментальном возбуждении (рис. 3а). Возбуждение в эту область приводит к появлению свободных электронов в зоне

проводимости и дырок в валентной зоне. Далее происходят следующие процессы: 1) рекомбинация на локальных уровнях, образованных собственными и примесными дефектами, 2) захват свободных электронов и дырок на уровне ловушек различной глубины [8]. Низкая скорость разгорания люминесценции объясняется тем, что в начальный момент времени все ловушки свободны и происходит интенсивный захват ими свободных электронов и дырок, а иону марганца передается незначительный процент энергии. При заполнении всех ловушек и установлении равновесия между захватом электронов и их освобождением доля энергии получаемой марганцевым центром значительно возрастает. Медленная скорость затухания определяется запасенной светосуммой на ловушках с достаточно большим временем жизни.

Наиболее быстрой кинетикой разгорания люминесценции обладают полосы 390 нм и 428 нм (рис. 3б). Это связано с тем, что при возбуждении в эти полосы энергия передается непосредственно иону марганца без участия промежуточных процессов.

При возбуждении излучением в области длин волн 465 нм, 498 нм и 530 нм разгорание люминесценции происходит медленнее, чем при возбуждении в другие активаторные полосы, рис. 3в. По-видимому, в спектральной области 450–550 нм происходит наложение двух механизмов передачи энергии: непосредственного возбуждения активатора и сенсбилизация при рекомбинации фотовозбужденных с уровнями собственных дефектов носителей заряда. Такими дефектами могут быть вакансии цинка и серы, цинк в интерстиции, а также хлор на месте серы, который неизбежно попадает в основу кристаллофосфора в процессе синтеза. О возможности сенсбилизации можно судить по результатам работы [9], в которой проведено исследование самоактивированной люминесценции ZnS и показано наличие свечения в сине-зеленой области.

Из рис. 3 видно, что кинетика затухания люминесценции при возбуждении во все активаторные полосы одинакова, так как в данном случае не происходит запасания светосуммы и время затухания определяется временем жизни иона марганца в возбужденном состоянии.

Заключение / Conclusion. По результатам работы можно сделать следующее заключение. Повышение концентрации активатора приводит к смещению фундаментального максимума фотовозбуждения в длинноволновую область, то есть к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны кристаллофосфора. В области 370–550 нм имеется пять полос активаторного поглощения. Рост концентрации введенного марганца приводит к повышению вклада активаторной области. Спектры фотовозбуждения зависят от режима возбуждения. Различие спектров возбуждения в стационарном и динамическом режимах связано с существованием нескольких механизмов передачи энергии центрам свечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selective phosphorescence sensing of pesticide based on the inhibition of silver (I) quenched ZnS:Mn²⁺ quantum dots, Sensors and Actuators B / C. Zhang, K. Zhang, T. Zhao, Z. Wang, Z. Zhang // Chemical. 2017. Vol. 252. Pp. 1083–1088.
2. Investigations on photoluminescence enhancement of poly (vinyl alcohol)-encapsulated Mn-doped ZnS quantum dots / T. P. Nguyen, A. D. Le, T. B. Vuc, Q. V. Lam // Journal of Luminescence. 2017, Vol. 192. Pp. 166–172.
3. White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor / J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, S. D. Han // Journal of Luminescence. 2007. Vol. 126. Pp. 566–570.
4. Синельников Б. М. Автоматизированный спектральный комплекс для исследования фото- и электролюминесцентных свойств кристаллофосфоров динамическими методами / Б. М. Синельников, Н. И. Каргин, Л. В. Михнев, А. С. Гусев // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая». 2001. № 5. С. 5–9.
5. Roy P., Ota J. R., Srivastava S. K. A new route for preparing crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. Pp. 1912–1917.

6. Корсунская Н. Е., Бачериков Ю. Ю., Стара Т. Р и др. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 5. С. 702–709.
7. Синельников Б. М. Электролюминофоры постоянного тока. Ставрополь: АО «Пресса», 1996. 224 с.
8. Bhatti H. S., Sharma R., Verma N. K. Fast photoluminescence decay processes of doped ZnS phosphors at low temperature // Physica B. 2006. Vol. 382(1-2). Pp. 38–44.
9. Корсаков В. Г., Сычев М. М., Бахметьев В. В. Синтез и свойства нанодispersных полупроводников A_2B_6 и наноллюминофоров // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41–52.

REFERENCES

1. Zhang C., Zhang K., Zhao T., Wang Z., Zhang Z. Selective phosphorescence sensing of pesticide based on the inhibition of silver (I) quenched ZnS:Mn²⁺ quantum dots, Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, vol. 252, pp. 1083–1088.
2. Nguyena T.P., Le A.D., Vuc T.B., Lam Q.V. Investigations on photoluminescence enhancement of poly(vinyl alcohol)-encapsulated Mn-doped ZnS quantum dots, Journal of Luminescence, 2017, vol. 192, pp. 166 – 172.
3. Park J.H., Lee S.H., Kim J.S., Kwon A.K., Park H.L., Han S.D. White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor, Journal of Luminescence, 2007, vol. 126, pp. 566 – 570.
4. Sinel'nikov B.M., Kargin N.I., Mikhnev L.V., Gusev A.S. Avtomatizirovannyi spektral'nyi kompleks dlya issledovaniya foto- i elektrolyumineststentnykh svoistv kristallofosforov dinamicheskimi metodami (Automated spectral complex for research photoluminescence and electroluminescence of phosphors by dynamical methods), Sbornik nauchnykh trudov SevKavGTU, Seriya «Fiziko-khimicheskaya», 2001, No 5, pp. 5–9.
5. Roy P., Ota J.R., Srivastava S.K. A new route for preparing crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 1912 – 1917.
6. Korsunskaya N.E., Bacherikov Yu.Yu., Stara T.R., KI'dko V.P., Baran N.P., Polishchuk Yu.O., Kuchuk A.V., Zhuk A.G., Venger E.F. Osobennosti legirovaniya poroshkoobraznogo ZnS primes'yu Mn v protsesse sinteza i posleduyushchego otzhiga (Features of doping of ZnS powder with an impurity of Mn during the synthesis and subsequent annealing), Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 2013, vol. 47, No 5, pp. 702–709.
7. Sinel'nikov B.M. Elektrolyuminofovy postoyannogo toka (Electrolyumiophores of direct current), Stavropol': AO «Пресса», 1996. 224 p.
8. Bhatti H.S., Sharma R., Verma N.K. Fast photoluminescence decay processes of doped ZnS phosphors at low temperature, J. Physica B, 2006, vol. 382(1-2), pp. 38 - 44.
9. Korsakov V.G., Sychev M.M., Bakhmet'ev V.V. Sintez i svoistva nanodispersnykh poluprovodnikov A_2V_6 i nanolyuminoforov (Synthesis and properties of nanodispersed A_2B_6 semiconductors and nanoluminophors), Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy, 2012, vol. 14. No 1. pp. 41–52.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Михнев Леонид Васильевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Бондаренко Евгений Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: johnbond@yandex.ru

Валухов Дмитрий Петрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: valuhov45@mail.ru

Чапуря Олег Михайлович, ассистент кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: chapurol-7@mail.ru

Скоморохов Алексей Александрович, инженер кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: askomorohov@mail.ru

Ильясов Асхат Шавкетович, старший преподаватель кафедры физики, электротехники и электроники СКФУ. E-mail: spamtopgun@mail.ru

Анненко Михаил Иванович, магистрант СКФУ. E-mail: SHUT_TM@mail.ru

Сбитнева Анна Сергеевна, магистрант СКФУ. E-mail: anna_3003_new@mail.ru

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mikhnev Leonid Vasilievich, doctor of Physico-Mathematical Sciences, Assistant Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, NCFU. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Bondarenko Evgheny Alekseevich, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, associate Professor of physics, electrical and electronics engineering of NCFU. E-mail: johnbond@yandex.ru

Valyukhov Dmitry Petrovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Chapura Oleg Mikhailovich, assistant of chair of physics, electrical and electronics engineering of NCFU. E-mail: chapuro1-7@mail.ru

Skomorokhov Alexey Alexandrovich, engineer of chair of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: askomorohov@mail.ru

Ilyasov Askhat Shavketovich, senior lecturer of chair of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: spantopgun@mail.ru

Annenko Mikhail Ivanovich, undergraduate of the NCFU. E-mail: SHUT_TM@mail.ru

Sbitneva Anna Sergeevna, undergraduate of the NCFU. E-mail: anna_3003_new@mail.ru

УДК 621.315.592

**Попов Виктор Павлович, Середин Борис Михайлович,
Заиченко Александр Николаевич, Середина Полина Борисовна**

ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ И ОЛОВА НА ПРОЦЕСС ТЕРМОМИГРАЦИИ ЖИДКИХ ЗОН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В КРЕМНИИ

Проанализировано влияние добавок Ga и Sn на кинетику и стабильность процесса термомиграции жидких зон на основе алюминия в кремнии. Во всем диапазоне составов зон определены пороговые значения температуры начала процесса термомиграции. Обнаружено монотонное возрастание температуры начала движения жидких зон с увеличением концентрации Ga и Sn. Выявлено увеличение скорости термомиграции зон расплава с повышением в расплаве концентрации Ga при температурах, выше 1473 K, и снижение скорости при меньшей температуре. Рост концентрации Sn приводит к снижению скорости термомиграции во всем диапазоне температур. Стабильность термомиграции зон с добавками Ga и Sn повышается с увеличением температуры процесса.

Ключевые слова: термомиграция, жидкая зона, расплав, фазовая диаграмма.

Viktor Popov, Boris Seredin, Aleksandr Zaichenko, Polina Seredina
**INFLUENCE OF GALLIUM AND TIN ON THE PROCESS
OF THERMOMIGRATION OF LIQUID ZONES BASED ON ALUMINUM
IN SILICON**

The effect of Ga and Sn additives on the kinetics and stability of the process of thermal immigration of liquid zones based on aluminum in silicon is analyzed. The threshold values of the temperature of the beginning of the thermomigration process are determined throughout the range of the composition of the zones. A monotonous increase in the temperature of the onset of motion of liquid bands with increasing concentrations of Ga and Sn was observed. An increase in the rate of thermomigration of the melt zones with increasing Ga concentration in the melt at temperatures above 1473 K and a decrease in the velocity at a lower temperature have been revealed. An increase in the concentration of Sn leads to a decrease in the rate of thermomigration in the entire temperature range. The stability of the thermomigration of the zones with Ga and Sn additions increases with increasing process temperature.

Key words: thermomigration, liquid zone, melt, phase diagram.

Введение / Introduction. Метод термомиграции (ТМ) жидких зон успешно применяется для создания разнообразных структур полупроводниковой электроники главным образом благодаря высокой скорости локального легирования полупроводникового кристалла [1]. В частности, в вакууме при ис-