

ВПЛИВ ПЛАВНЯ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКІВ ZnS:Cu, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ, ЩО САМОПОШИРЮЄТЬСЯ

О. В. Щербина^{1, а}, А. В. Гільчук¹, Ю. Ю. Бачеріков², О. Б. Охрименко², А. Г. Жук²,
Р. В. Курічка²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Анотація

Досліджено високодисперсні порошки (ВДП) ZnS:Cu, одержані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється (ВСС). Синтез проводився в присутності NaCl та MgCl₂ у якості плавня. Методом скануючої електронної мікроскопії отримано розміри та морфологію ВДП. Елементний склад було отримано методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям. Проведено порівняльний аналіз впливу NaCl та MgCl₂, які використовувались в якості плавня в процесі синтезу порошків ZnS:Cu, на елементний склад та люмінесцентні характеристики ВДП ZnS:Cu.

Ключові слова: ZnS:Cu, люмінесценція, елементний склад, структура, EDS, високотемпературний синтез, що самопоширюється

Вступ

Останнім часом особливий інтерес представляють дослідження, які стосуються оптимізації методів синтезу напівпровідникових матеріалів для одержання або більш якісних (без домішок, стехіометричних і т.д.), або складних напівпровідникових структур (тверді розчини, наноструктуровані матеріали) в одному технологічному циклі. Ці дослідження мають також велике значення для одержання фундаментальних знань, оскільки вони дозволяють більш глибоко зрозуміти зв'язок між властивостями одержуваного матеріалу та технологічними режимами його синтезу. Цинк-сульфідні люмінофори у вигляді високодисперсних порошків в теперішній час широко застосовуються в якості активного елементу паст, які використовуються при створенні електролюмінесцентних екранів. Одержання електролюмінофорів на основі ZnS легованого Cu з технологічної точки зору є досить складним завданням. Враховуючи, що метод високотемпературного синтезу, що самопоширюється, є низьковитратною технологією при одержанні матеріалів, використання цього методу може дозволити здешевити одержуваний матеріал. Як відомо, додавання при синтезі в шихту люмінофору плавнів дозволяє змінити температуру синтезу та концентрацію легуючої домішки в одержуваному люмінофорі. В зв'язку з цим, представляє значний інтерес дослідження можливості реалізації умов керованого росту кристалітів по їх розміру, стехіометричному складу, концентрації введеної домішки і

т.д. в процесі синтезу ZnS, одержаного методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, з використанням в якості плавня матеріалів з іонним зв'язком. Технологічні можливості цього методу дуже широкі і дозволяють легувати матеріал різноманітними елементами та з'єднаннями в процесі самого синтезу.

Метою даної роботи було з'ясування впливу введених в шихту в якості плавня NaCl та MgCl₂ на структурні та люмінесцентні характеристики ZnS:Cu, одержаного методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється (ZnS:Cu – ВСС) [1].

1. Матеріали та методи дослідження

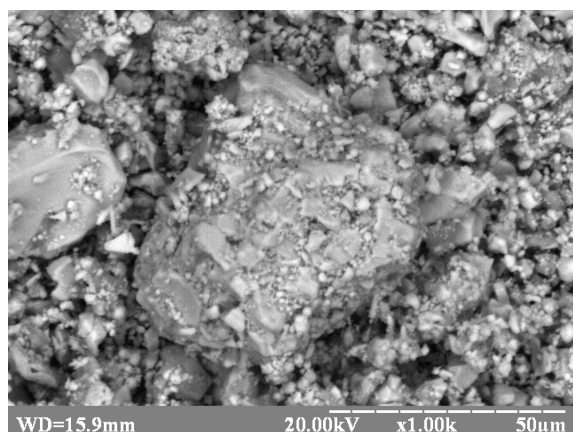
Об'єктами досліджень в даній роботі були високодисперсні порошки нелегованого ZnS та ZnS:Cu, одержані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. При синтезі Zn та S було взято в стехіометричному співвідношенні. Легування домішками міді здійснювалось з хлориду Cu безпосередньо в процесі синтезу. ZnS:Cu було одержано при температурах які забезпечують процес взаємодії сірки та цинку. Частина тепла, що виділяється при реакції взаємодії S і Zn поглиналась плавнем, що дозволило знизити температуру синтезу. При легуванні в присутності NaCl у якості плавня концентрація Cu в шихті складала ~ 1.5 ваг. %, а вміст NaCl ~ 5 ваг. %. При легуванні в присутності MgCl₂ у якості плавня концентрація Cu складала ~ 1.2 ваг. %, а вміст MgCl₂ ~ 5 ваг. %. Матеріали шихти мали кваліфікацію ЧДА.

^аo.v.shcherbyna@gmail.com

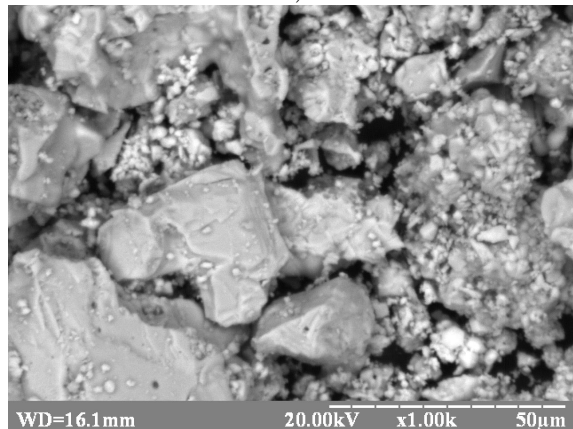
Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) було зареєстровано при кімнатній температурі на установці СДЛ-2. Дослідження морфології та розмірів частинок порошків було проведено методом растрової електронної мікроскопії (SEM) з використанням установок JAMP-9500F (Jeol) та REM106 (Selmi). Елементний склад вимірювався методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям (EDS).

2. Результати досліджень та обговорення

Результати електронно-мікроскопічних досліджень ВДП ZnS:Cu одержаних при використанні різних добавок, що використовуються у якості плавня, представлено на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення вискодисперсних порошків ZnS:Cu – BCC, у присутності в якості плавня: а) – NaCl, б) – MgCl₂.

На рис. 1 видно, що одержані матеріали складаються з двох фракцій. Обидва матеріали містять як частинки з розмірами порядку десятків мікрометрів, так і з частинки мікронного розміру і менше. Більш детальні дослідження показують наявність частинок з розмірами менше 100 нм (рис. 2).

Згідно даних EDS, мідь присутня у спектрах ZnS:Cu як у випадку використання MgCl₂ у якості плавня, так і у випадку NaCl (рис. 3). Частинки з розмірами від декількох десятків до сотень мікрометрів мають фактично стехіометричний склад. Частинки

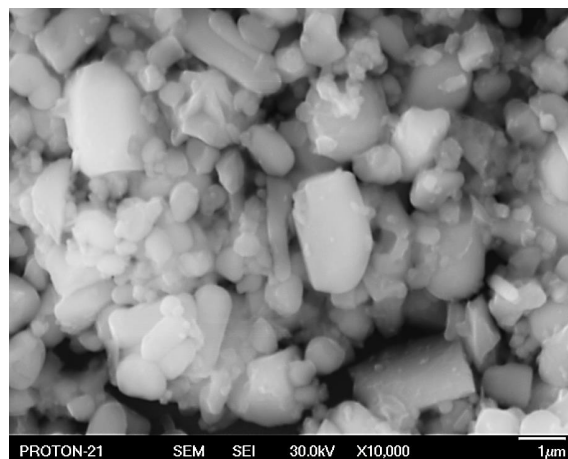


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення найдрібнішої фракції ZnS:Cu – BCC, одержаного в присутності NaCl у якості плавня.

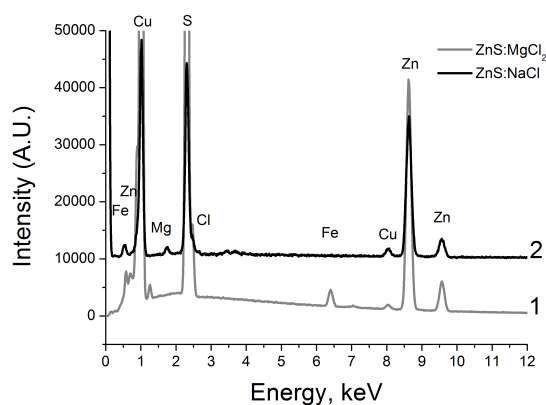


Рис. 3. Дані рентгенівського мікроаналізу ZnS:Cu – BCC, одержаного у присутності в якості плавня MgCl₂ (1) та NaCl (2).

мікронного розміру і менше мають підвищений вміст міді.

На рис. 4 представлені спектри фотолюмінесценції порошків ZnS – BCC та ZnS:Cu – BCC. Спектр ФЛ бездомішкового ZnS – BCC (рис. 4, крива 1), представляє собою широку лінію в області 400 – 650 нм, з максимумом ~ 505 нм. Дана смуга є складною та складається з декількох індивідуальних смуг. Розклад спектру ФЛ ZnS – BCC на складові контури приведено на рис. 5. Смуги ФЛ з $\lambda_{\max} \sim 455-465$ нм в літературі пов'язують з власними дефектами, а також їх комплексами, до складу яких можуть входити співактиватор і кисень [2–4]. Ці комплекси являються центрами самоактивованої (СА) люмінесценції [2, 5–7]. Згідно з [2] СА люмінесценція нелегovanого ZnS складається з ряду близько розташованих смуг ФЛ, зумовлених різними дефектами.

Спектр ФЛ ZnS:Cu – BCC, одержаного в присутності MgCl₂ в якості плавня, (рис. 4, крива 2) представляє собою широку асиметричну смугу з $\lambda_{\max} \sim 535$ нм. Дана лінія складається, як мінімум, з трьох смуг з $\lambda_{\max} \sim 465$, ~ 500 та ~ 520 нм.

Як видно, спектр ФЛ ZnS:Cu – BCC, одержаного в присутності NaCl у якості плавня (рис. 4, крива

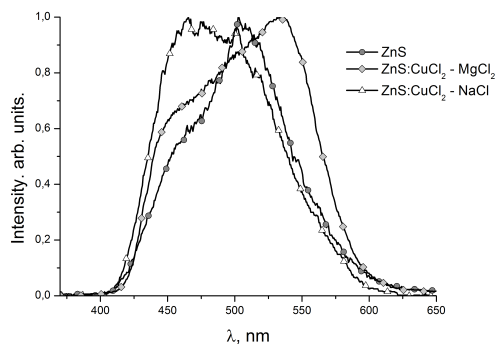


Рис. 4. Спектри ФЛ: 1 – ZnS – BCC, 2 – ZnS:Cu – BCC, одержаний в присутності MgCl_2 у якості плавня, 3 – в присутності NaCl в якості плавня.

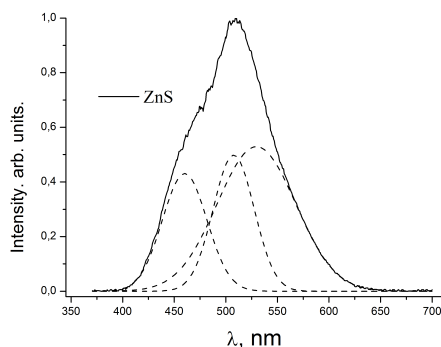


Рис. 5. Розклад спектру ФЛ ZnS – BCC.

3), представляє собою широкую смугу з максимумом у області 450 – 500 нм. Загально відомо, що смуга ФЛ ZnS:Cu в синьо-зеленій області є складною, і, як правило, представляє собою суперпозицію декількох ліній, обумовлених як домішкою міді, так і власними дефектами ZnS. Природа центрів люмінесценції, обумовлюючих синю і зелену смуги Cu в ZnS, достатньо детально досліджена в [2–9]. Автори [2–7] показали, що центром, який відповідає за появу зеленої Cu лінії, є ізолюваний іон міді, котрий заміщує іон цинку в решітці ZnS. Встановлено, що симетрія цього центру не нижче симетрії регулярного вузла кубічної або гексагональної решітки ZnS, при цьому співактиватор до складу даного центру не входить. Блакитну смугу пов'язують з утворенням асоціатив типу близької донорно-акцепторної пари $\text{Cu}_i\text{--Cu}_{\text{Zn}}$ [2, 5, 7] чи пари $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{--Cu}_{\text{Zn}}$ [6, 7].

Як видно з наведених даних, незалежно від використаного матеріалу плавня, в процесі синтезу відбулось легування ZnS міддю. Про це свідчить наявність характерних смуг ФЛ ($\lambda_{\text{max}} \sim 465$, ~ 500 та ~ 535 нм), які обумовлені присутністю міді в ZnS, а також з даних рентгенівського мікроаналізу. Порівняльний аналіз спектрів ФЛ демонструє, що розчинність міді в ZnS та входження її до вузлів решітки (на місце атомів Zn) вище у випадку проведення синтезу в присутності MgCl_2 в якості плавня.

Висновки

Методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється з використанням NaCl та MgCl_2 в якості плавня, було одержано високодисперсні порошки ZnS:Cu. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що порошки, одержані з використанням у якості плавня як NaCl так і MgCl_2 , включають в себе дві фракції. Одна складається з частинок розмірами від декількох десятків до декількох сотень мікрометрів, інша – з частинок мікронного, субмікронного та нано-розмірів. Порівняльний аналіз спектрів ФЛ дозволив виявити, що при виборі в якості матеріалу плавня MgCl_2 , розчинність міді та її входження до вузлів решітки ZnS кращі, ніж при виборі NaCl . Встановлено, що використання різного матеріалу плавня дозволяє змінювати спектральний склад випромінювання фотолюмінесценції.

Перелік використаних джерел

1. Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. — 2008. — Vol. 12. — P. 44–50.
2. M. Aven and J. S. Prener Physics and Chemistry of II – VI Compounds— Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967. — 835 p.
3. N. K. Morozova, I. A. Karetnikov, K. V. Golub, N. D. Danilevich, V. M. Lisitsyn, V. I. Oleshko The effect of oxygen on the ZnS electronic energy-band structure // Semiconductors. — 2005. — Vol. 39. — №. 5. — P. 485–492.
4. M.M. Sychev, E.V. Komarov, L.V. Grigor'ev, S.V. Myakin, I.V. Vasil'eva, A.I. Kuznetsov, and V.P. Usacheva Gamma and electron beam modification of zinc-sulfide phosphors // Semiconductors. — 2006. — Vol. 40. — P. 1016.
5. N.K. Morozova, D.A. Mideros, V.G. Galstian, E.M. Gavrischuk Specific features of luminescence spectra of ZnS:O and ZnS:Cu(O) crystals in the context of the band anticrossing theory // J. Semiconductors. — 2008. — Vol. 42. — P. 1023–1029.
6. I. Broser, H. J. Schulz A comparative study of infrared luminescence and some other optical and electrical properties of ZnS:Cu single crystals // J. Electrochem.. — 1961. — Vol. 108. — P. 545–548.
7. A.N. Georgobiani, R.G. Maev, Yu. V. Ozerov Investigation of deep centres of chlorine-doped zinc sulfide crystals // Phys. status solidi (a). — 1976. — Vol. 38. — P. 77–82.
8. K. Urabe, Sh. Shionoya, A. Suzuki Polarization of the Blue-Copper Luminescence in ZnS Crystals // J. Phys. Soc. Jpn.. — 1968. — Vol. 25. — P. 1611–1917.
9. N. Riehl, R. Sizmann, in: H.P. Kallmann, G.M. Spruch (Eds.) Luminescence of Organic and Inorganic Materials— Wiley, New York, London, 1962. — P. 344–354.