

СПЕКТРИ ФОТОПРОВІДНОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ ZnS ТА ZnS:Mn

А. В. Челепіс^{1, а}, А. К. Поляцко¹, Ю. Ю. Бачеріков², А. В. Гільчук¹, А. Г. Жук²

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

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

Анотація

У роботі розглянуті ємнісні характеристики високодисперсних порошоків ZnS та ZnS:Mn, що були отримані методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Проведено порівняльний аналіз спектрів фотопровідності чистого та легovanого матеріалу, наведені спектри фотолюмінісценції.

Ключові слова: ZnS, ZnS:Mn, фотопровідність, тангенс кута діелектричних втрат, ємність

Вступ

Дисперсні матеріали протягом тривалого часу є предметом інтенсивних досліджень, у зв'язку з електричними, оптичними та магнітними властивостями, відмінними від об'ємного матеріалу. Такий матеріал як ZnS привертає особливу увагу, так як є технологічно універсальним, нетоксичним та хімічно стабільним. Ширина забороненої зони даного напівпровідника 3.6 – 3.91 eV (кубічна та гексагональна структури при 300 K відповідно) [1]. Його використовують при створенні транзисторів, світлодіодів, сонячних елементів, рідко кристалічних дисплеїв, датчиків для видимої та інфрачервоної оптики [2].

Особливо велика увага приділяється легуванню порошка ZnS різними домішками, так як це дає можливість отримати електролюмінофори з зеленою, червоною, синьою та іншими смугами випромінювання [3]. У даній роботі буде детальніше розглянуто легування ZnS:Mn, при якому з'являються жовто-помаранчеві смуги.

Фотопровідність, фотоємність та фотолюмінісценція – важливі характеристики для вивчення властивостей напівпровідників. У напівпровідниках фотопровідність, як правило, виникає через утворення пар електрон-дірка в результаті взаємодії фотонів з валентними електронами решітки атома, як наслідок внутрішнього фотоэффекту. Зміна фотоструму, як функція різних параметрів, таких як інтенсивність світла, прикладене поле, енергія освітлення та температура, дає нам корисну інформацію щодо матеріалу [4].

У цій роботі, для синтезу ZnS та ZnS:Mn було використано метод СВС, порошки Zn та S взяті у стехіометричному співвідношенні, а концентрація Mn в суміші складала 1 % від загальної маси ZnS.

1. Експериментальна установка

Досліджувались зразки ZnS та ZnS:Mn. Для цього порошок сульфід цинку змішувався з рициновою олією, яка відноситься до природних діелектриків і виконує роль діелектричної матриці для матеріалу, який поміщається в пристрій для експрес-аналізу (рис. 1), що дозволяє проводити аналіз порошкових матеріалів без руйнування самого зразка та без безпосереднього втручання у досліджуваний об'єкт.

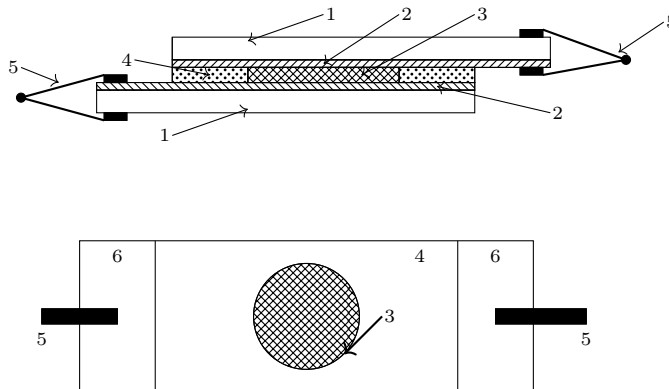


Рис. 1. Схема пристрою для експрес-аналізу: 1 – прозорі скляні пластини; 2 – струмопровідний тонкий шар (ІТО); 3 – отвір для досліджуваної речовини; 4 – діелектрична полімерна клеюча плівка; 5 – контакти, що підключені до LCR E7 – 8; 6 – місце для під'єднання контактів для з'єднання з джерелом напруги

Пристрій для вимірювання ємнісних характеристик являє собою конденсатор, між пластинами якого знаходиться досліджуваний матеріал. У приладі електродами конденсатора виступають дві скляні пластини, на яких нанесено провідний шар (ІТО). При виготовленні конденсатора для проведення до-

^аchelepis2001@gmail.com

сліду, його пластинки зсувають одну відносно іншої таким чином, що виступаючі краї слугують місцем для підключення вимірюючих щупів для подачі напруги (6 на рис. 1) і, як наслідок, отримання ємнісних характеристик. Зазор між електродами можна регулювати за допомогою полімерної плівки (4 на рис. 1). Пристрій з потрібним зразком для вимірювання фіксується перед короткофокусною лінзою і підключається до живлення та до вимірювальних приладів.

Схема експериментальної установки, що використовується для вимірювання показників ємності та тангенсу діелектричних втрат і дозволяє виміряти залежність ємнісних характеристик від інтенсивності випромінювання, показана на рис. 2.

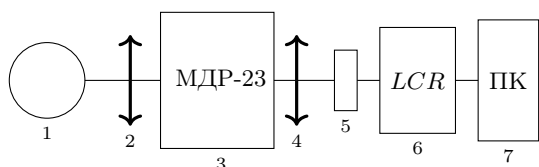


Рис. 2. Схема експериментальної установки: 1 – лампа розжарювання СІРШ, $P = 200$ Вт, $U = 8,5$ В; 2, 4 – кварцеві лінзи; 3 – монохроматор МДР-23; 5 – конденсатор зі зразком; 6 – LCR E7-8; 7 – ПК

Джерелом випромінювання у досліді є лампа СІРШ з потужністю $P = 200$ Вт та напругою $U = 8,5$ В. Лампа та фокуруюча лінза закріплюються на оптичній рельсі, яка розташована так, що її вісь співпадає з напрямком вхідного променя монохроматора. Пучок променів потрапляє на лінзу (2 на рис. 2), яка розташована на відстані 15 см від лампи та на відстані 17 см від монохроматора (3 на рис. 2), куди вона фокусує випромінювання з лампи розжарювання.

Спектральний діапазон МДР-23 становить 250 – 950 нм. Довжина хвилі змінюється як наслідок зміни кута повороту дифракційної решітки. Після виходу з монохроматора світло фокусується на зразок за допомогою лінзи (4 на рис. 2).

Конденсатор з вимірюваним зразком під'єднаний до LCR E7 – 8, який розроблений для виміру параметрів котушок індуктивності, резисторів та конденсаторів зокрема. Дослід проводився з частотою 1 кГц та напруги 1 В. Проводилась серія вимірювань ємнісних характеристик для різних зразків. Крок запису даних 0.6 нм.

2. Отримані результати та їх аналіз

Були отримані спектри фотоємності для ZnS (рис. 3) та ZnS:Mn (рис. 4). Одночасно проводилось вимірювання тангенсу кута діелектричних втрат. Спектри зображено на рис. 5.

Спектри фотопровідності (рис. 6) отримуються як результат ділення функції, що описує ємність зразка, на тангенс кута діелектричних втрат. При аналізі спектрів фотопровідності можна зафіксувати пове-

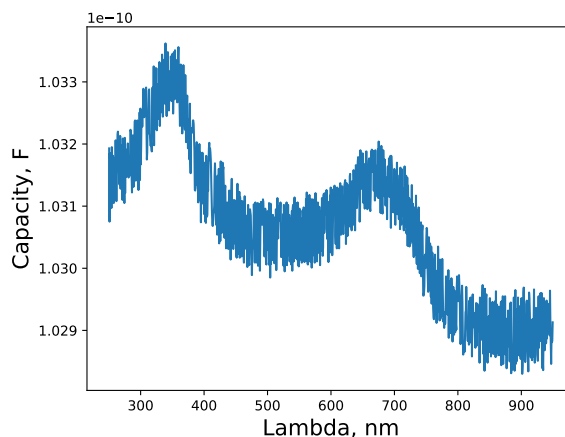


Рис. 3. Спектр фотоємності зразка з ZnS

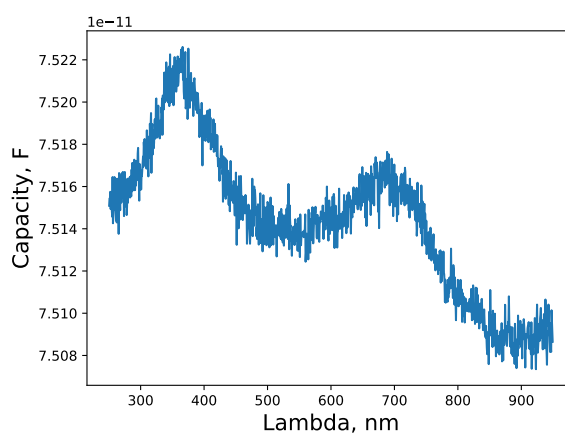


Рис. 4. Спектр фотоємності зразка з ZnS:Mn

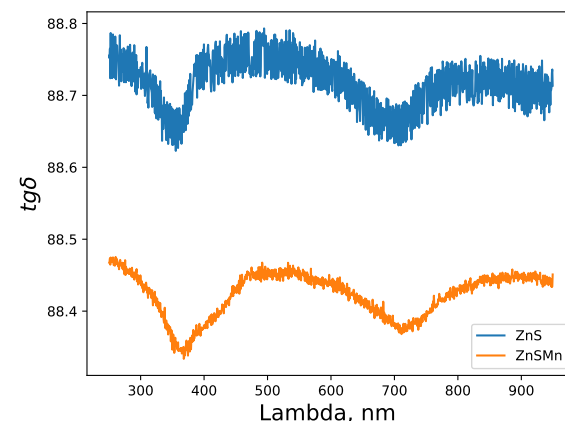


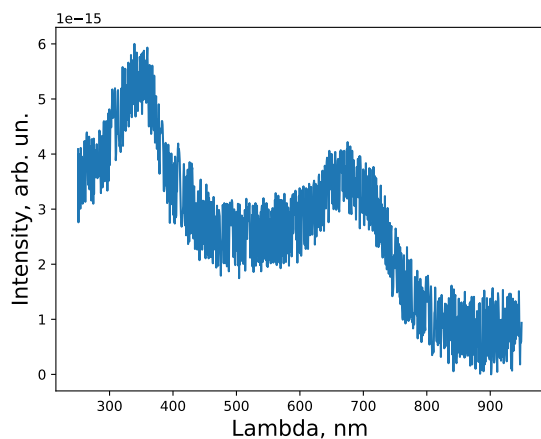
Рис. 5. Тангенс кута діелектричних втрат зразків ZnS та ZnS:Mn

дінку носіїв, які рекомбінують як випромінювально, так і безвипромінювально.

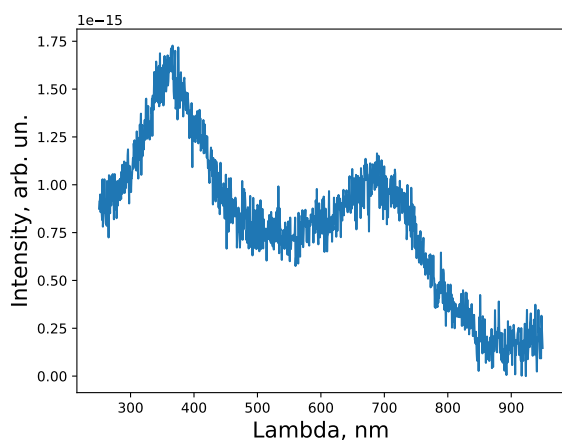
На спектрі фотопровідності для ZnS (рис. 7а) наявна смуга $\lambda_{\max} = 345$ нм, обумовлена зоною-зонним переходом у сульфіді цинку. При такій довжині хвилі електрон отримує достатню кількість енергії, щоб перейти з валентної зони в зону провідності що призводить до підвищення провідності матеріалу

та спричиняє збільшення ємності. Максимум при $\lambda_{\max} = 675$ нм, може бути зумовлений поверхневими станами, такими як металічні кластери, кисень та інші.

При порівнянні спектрів ZnS та ZnS:Mn спостерігається співпадіння максимумів $\lambda_{\max} = 345 - 350$ нм, що вказує на те, що сульфід цинку має основний внесок у провідність матеріалу.



а



б

Рис. 6. Спектри фотопровідності: а – ZnS; б – ZnS:Mn

У роботі також було виміряно спектри фотолюмінесценції (ФЛ) для відповідних зразків. Спектри було отримано за кімнатної температури (рис. 7).

Розглянемо спектр ФЛ для ZnS (рис. 7). Він є суперпозицією кількох смуг. Для чистого ZnS характерні наступні смуги: смуга з $\lambda_{\max} = 500$ нм відповідає самоактивованому світінню (СА) [5]; $\lambda_{\max} = 496$ нм, яка зумовлена центром-асоціатом $V_{Zn} - Zn_i$ [6]; $\lambda_{\max} = 405$ нм пов'язана з V_S та $\lambda_{\max} = 466$ нм зумовлена Zn_i . Смуги $\lambda_{\max} = 435$ нм та $\lambda_{\max} = 404$ нм пояснюються наявністю кисню [7].

При декомпозиції даного спектру було виділено три смуги. $\lambda_{\max} = 465$ нм та $\lambda_{\max} = 500 - 510$ нм, як було зазначено вище, ці смуги обумовлені власними дефектами. Смуга $\lambda_{\max} = 435$ нм зумовлена домішкою кисню.

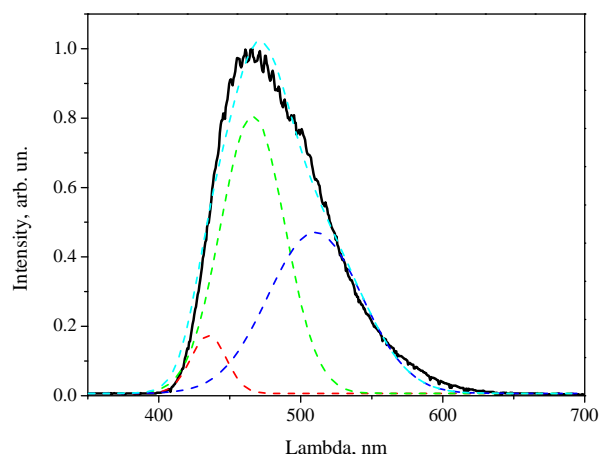


Рис. 7. Спектр ФЛ ZnS з декомпозицією на елементарні смуги

Спектр ФЛ для ZnS:Mn (рис. 8) є суперпозицією декількох смуг в синій області з $\lambda_{\max} = 450 - 460$ нм [8] і зумовлений центрами самоактивованого світіння. Спектр складається з $\lambda_{\max} = 404$ нм і $\lambda_{\max} = 435$ нм [9], що зумовлені наявністю кисню; $\lambda_{\max} = 496$ нм зумовлена центром-асоціатом $V_{Zn}Cl_S$; смугу $\lambda_{\max} = 466$ нм [10] пов'язують з Zn_i , $\lambda_{\max} = 405$ нм спричинена V_S [11].

При декомпозиції отриманого спектру максимум $\lambda_{\max} = 458$ нм складається тільки з однієї смуги та має малу інтенсивність відносно основної смуги.

Зміну спектра в області 400 – 500 нм пов'язують з власними дефектами різного типу та з кисневими комплексами. Наявність смуг $\lambda_{\max} = 590$ нм та $\lambda_{\max} = 600$ нм зумовлено внеском Mn і які залежать від розташування марганцю в кристалічній решітці ZnS.

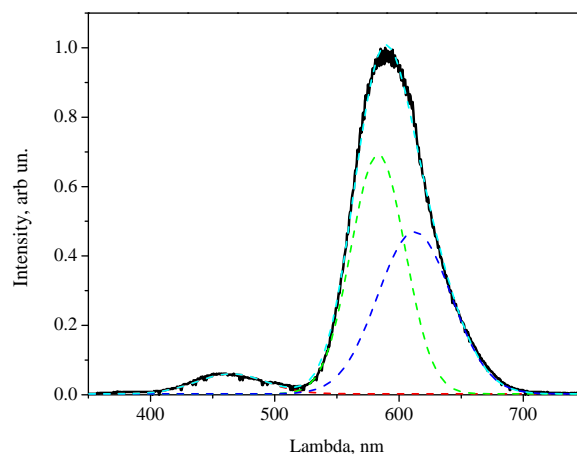


Рис. 8. Спектр фотолюмінесценції для ZnS:Mn з декомпозицією на елементарні смуги

Висновки

Виміряно фотоємність дисперсних порошкових матеріалів ZnS та ZnS:Mn і показано, що у фотоємність дають внесок зона-зонне поглинання і поверхневі ста-

ни. Виміряні спектри фотолюмінісценції характерні для легованого та нелегованого сульфїду цинка.

Перелік використаних джерел

1. New energy with ZnS: novel applications for a standard transparent compound / Labiadh H., Sellami B., Khazri A., Saidani W., and Khemais S. — 2017.
2. New energy with ZnS: novel applications for a standard transparent compound / D'Amico H., Calzolari A., Ruini A., and Catellani A. — 2017.
3. Бачериков Ю. Ю., Кицюк Н. В. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения. в диапазоне от 500 до 750 nm. — 2005.
4. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn²⁺ nanoparticles synthesized via coprecipitation method / Kripal R., Gupta A., Mishra S., Srivastava R., Pandey A., and Prakash S. G. — 2010.
5. Голубева Н. П., Фок М. В. ЖПС. — 1972. — С. 261.
6. ЖПС / Туницкая В. Ф., Филина Т. Ф., Панасюк Е. И. и Илюхина З. П. — 1971. — С. 239.
7. Гучвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфатов. — 1971.
8. Labiadh H., Hidouri S. ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications. — 2017. — P. 444–450.
9. Розова М. Г., Шпанченко Р. В. Элементы структурной неорганической химии : учебн.-метод. пос. Для студентов 1-го курса. — 2001.
10. К. Морозова Н. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. — 1987. — С. 200.
11. Ummartyotin S., Infahsaeng Y. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. — 2016. — P. 17–24.