

ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ ФОТОЛЮМІНОФОРІВ ZnS МЕТОДОМ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО САМОПОШИРЮВАНОГО СИНТЕЗУ

А. К. Поляцко^{1, а}, А. В. Челепіс¹, 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

В роботі представлено можливість самопоширюваного високотемпературного синтезу для отримання фотолюмінофорів на основі сульфідів цинку легованого міддю або марганцем. Дослідження фотолюмінесцентних характеристик показали, що в процесі синтезу в матеріалі відбувається формування характерних центрів випромінювання, обумовлених домішкою міді або марганцю. Показано, що в процесі одержання сульфідів цинку відбувається формування власних дефектів внаслідок нерівноважності самого процесу синтезу.

Ключові слова: фотолюмінофор, фотолюмінесценція, самопоширюваний високотемпературний синтез, ZnS

Вступ

ZnS відносять до широкозонних напівпровідників. Ширина його забороненої зони складає 3,54 – 3,91 еВ [1] і він є напівпровідником n -типу групи $A^{II}B^{VI}$. Також цей матеріал має високу радіаційну, хімічну та термічну стійкість. Завдяки своїй високій випромінювальній здатності та великій ширині забороненої зони сульфід цинку є одним із основних матеріалів при виготовленні фотолюмінофорів. Тому сульфід цинку є перспективним матеріалом для використання в оптоелектронних пристроях, у тому числі, в пристроях нового покоління. Прикладами застосування сульфідів цинку є його використання при створенні світлодіодів, транзисторів, рідкокристалічних дисплеїв, датчиків для видимої та інфрачервоної оптики. Також ZnS використовується при створенні шарів для сонячних елементів [2].

Завдяки своїм люмінесцентним властивостям сульфід цинку, легований різними домішками, може випромінювати у широкому діапазоні довжин хвиль. Зокрема, для отримання синьо-зеленого світіння ZnS легують домішкою міді, що приводить до появи в спектрах двох смуг випромінювання з довжинами хвилі 440 – 465 нм та 505 – 530 нм. Для одержання помаранчевого випромінювання — манганом, смуги його випромінювання знаходяться в області 590 – 600 нм [2].

Одним з методів одержання ZnS є метод синтезу зі стопу. Недоліком даного методу є те, що його потрібно проводити під тиском порядку 10–20 атм. Окрім того, отримані кристали містять велику кількість структурних дефектів таких як дефекти пакування і прошарки гексагональної фази в кубічній матриці. Інший метод полягає в одержанні сульфідів цинку з

газової фази. В основі даного методу лежить значна пружність та суттєва температурна залежність парів продуктів детонації ZnS при високих температурах. Даний метод дає кращі результати ніж попередній, але через теоретичну складність даного процесу та те, що він проходить під високою температурою та тиском (є досить енергозатратним), метод не є найкращим для вирішення даної задачі. Наступний метод полягає в одержанні сульфідів цинку з водного розчину. Але через малу розчинність даного матеріалу у воді, цей метод можливий тільки при високих температурах (порядку 600°C), та за участі мінералізаторів впродовж тривалого часу. Також в його реалізації необхідно дотримуватись досить високої точності параметрів процесу, щоб досягнути потрібного результату. За допомогою цього методу можна отримати досить досконалі кристали ZnS, але цей метод через свою складність не набув поширення в застосуванні [2].

Також існують ще й інші, більш специфічні, методи одержання кристалів. Вони проводяться при менших температурах та менш енергозатратні, але через низьку швидкість росту кристалів вони також не набули поширення в застосуванні.

Одним з перспективних та молотвитратних методів одержання сульфідів цинку є метод самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), який має низьку переваг перед іншими методами одержання.

1. Методика експерименту

СВС — технологічний процес одержання матеріалів. В його основі лежить екзотермічна реакція взаємодії вихідних реагентів в формі горіння. Перевагами цього методу є те, що він досить простий в реалізації, порівняно з вищезазначеними методами, майже не потребує витрат ресурсів та проходить ду-

^аqwetyiop57@gmail.com

же швидко, що дозволяє одержати результат через незначний час [3, 2].

Але це не звичайна реакція горіння, коли взаємодіє окисник і реагент з утворенням відповідних оксидів, а сильноекзотермічна реакція взаємодії реагентів між собою з виділенням твердих хімічних сполук. Для її проведення суміш порошків реагентів поміщається у реактор, який заповнюється інертним газом, після чого відбувається термічна ініціація процесу синтезу [3].

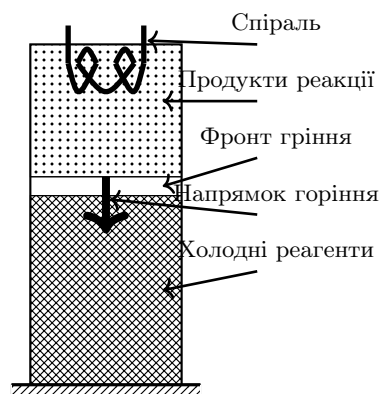


Рис. 1. Схема процесу CBC для ZnS

Першим етапом одержання ZnS є підготовка шихти. Шихта — це суміш реагентів, які завантажуються в реактор для отримання вихідного матеріалу. У випадку одержання сульфіду цинку в якості шихти використовується цинк та сірка у стехіометричному відношенні. Зазвичай, для того щоб компенсувати випаровування сірки під час реакції елементів шихти у реакторі, вона береться у надлишку 5 – 10%. Також, за необхідності, додається легуюча домішка. Після чого вся суміш ретельно перемішується у планетарному млині.

На наступному етапі ємність з шихтою встановлюється у реактор (рис. 2), за допомогою вакуумного насоса відкачується повітря, після чого реактор заповнюється аргоном.

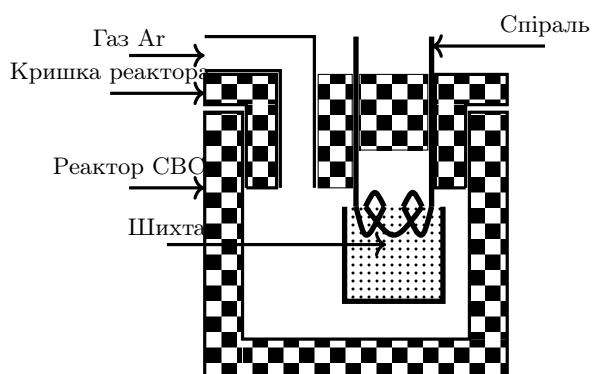


Рис. 2. Схема реалізації процесу CBC для ZnS

На наступному етапі відбувається термічна ініціація реакції. Для цього спіраль нагрівається до температури плавлення цинку та сірки, приблизно

500 – 600°C. В результаті запускається реакція, яка проходить зі швидкістю $1.5 \frac{\text{см}}{\text{с}}$. Температура протікання реакції CBC приблизно 1200 – 1700 °C, тому перед вийманням кінцевих продуктів синтезу реактор залишається остигати до кімнатної температури. Отриманий матеріал має вигляд спеченого порошку ZnS.

Люмінесцентні властивості досліджувалися на автоматизованому оптичному спектральному комплексі на базі монохроматора МДР-23, у спектральному діапазоні 200 – 800 нм із наступною математичною обробкою результатів вимірів. Збудження люмінесценції здійснювалося лазером ЛГІ-23, з довжиною хвилі випромінювання – 337,1 нм.

2. Результати та обговорення

За допомогою вищезазначеного методу синтезу сульфіду цинку було отримано три зразки: ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn. На рис. 3 наведено спектри фотолюмінесценції зазначених зразків.

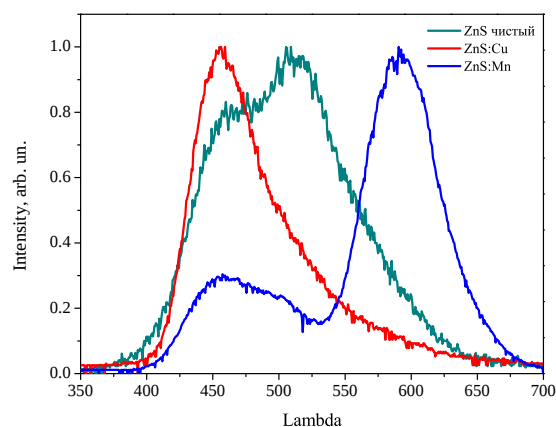


Рис. 3. Нормовані на максимум спектри фотолюмінесценції зразків ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn

Як видно з рисунку 3 спектри мають вид широкої складної смуги в синьо-зеленій області спектру для ZnS та ZnS:Cu, а для матеріалу легованого манганом — в зоні помаранчевого світіння.

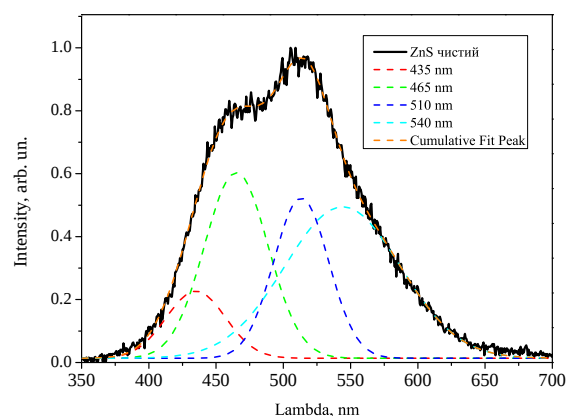


Рис. 4. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS

На рис. 4 представлено спектр фотолюмінесценції чистого ZnS. Як було сказано раніше спектр має вигляд широкої складної смуги в синьо-зеленій області, яка обумовлена власними дефектами. Було проведено його розклад на елементарні смуги випромінювання. Смуга з максимумом в 435 нм обумовлена присутністю кисню в ZnS, а смуга з максимумом 540 нм може бути обумовлена V''_{Zn} та протяжними дефектами в кристалах. Смуга 505–510 нм пов'язана з вакансіями сірки, а смуга 465 нм — з центром асоціантом $V_{Zn}-Zn_i$. Наявність великої кількості власних дефектів у отриманому ZnS пов'язана з нерівноважністю процесу синтезу [3, 4, 5].

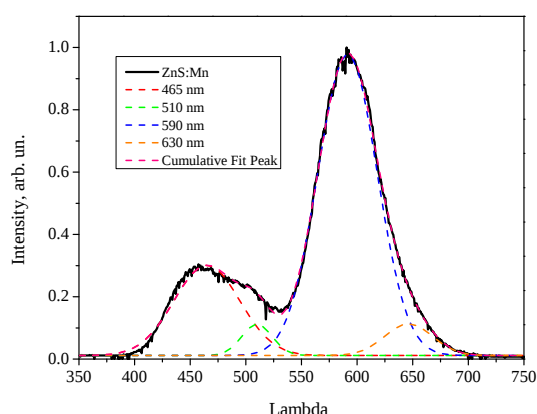


Рис. 5. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS:Mn

На рис. 5 представлено спектр фотолюмінесценції сульфід цинку легованого манганом. Спектр складається з двох основних складних смуг в синьо-зеленій та помаранчевій областях спектру. Широка домінуюча смуга з максимумом 590 нм характерна для ZnS легованого манганом, та обумовлена випромінюванням іонів Mn^{2+} , що заміщують Zn в решітці ZnS. Смуга з максимумом 630 нм пов'язана з переходом в іоні Mn^{2+} у фазі α -MnS утворення якої пов'язано з нерівноважністю процесу синтезу. Смуги з максимумом 465 нм та 510 нм є центрами самоактивованого світіння природу яких було наведено вище [3, 6, 4, 7, 5].

На рис. 6 представлено спектр фотолюмінесценції сульфід цинку легованого міддю. Спектр має вигляд широкої смуги в області 400–650 нм з максимумом в 455 нм. Дана смуга складається з декількох елементарних смуг. Смуги з $\lambda_{max} = 455$ нм та $\lambda_{max} = 505$ нм пов'язані з домішкою міді в ZnS. Смуга з максимумом 455 нм пов'язана з комплексом $Cu_{Zn}-Cu_i$ [8]. Смуга з максимумом 505 нм обумовлена центрами випромінювання, що являють собою ізолювані атоми міді, які заміщують атоми цинку [9]. Природу смуги з максимумом 540 нм було зазначено вище.

Висновки

Таким чином було показано, що метод СВС є перспективним методом отримання фотолюмінофорів

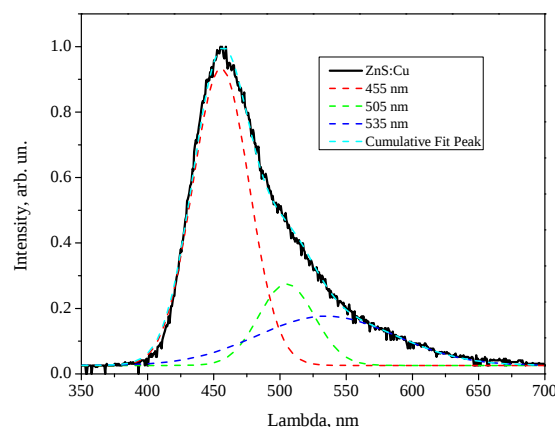


Рис. 6. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS:Cu

на основі сульфід цинку леговано різними домішками. Дослідження фотолюмінесцентних характеристик синтезованих матеріалів показали наявність в спектрах випромінювання як смуг обумовлених легуючими домішками так і власними дефектами сульфід цинку, що свідчить про нерівноважність процесу синтезу. Тому для покращення характеристик матеріалів необхідно більш ретельне відпрацювання режимів синтезу.

Перелік використаних джерел

1. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. — 1976. — С. 378.
2. Бачериков Ю. Ю., Козицкий С. В. Дослідження фізичних властивостей сульфід цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. — 2016. — Т. 12. — С. 9–29.
3. Амосов А. П., Боровинская И. П., Г. Мержанов А. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — 2007. — Т. 18. — С. 12–29.
4. Изв. высш. уч. заведений. Физика / Буланый М. Ф., Горбань А. А., Коваленко А. В., Полежаев Б. А. и А. Прокофьев Т. — 2002. — Т. 12.
5. Титов А. В. Спектроскопия локальных поверхностных состояний в кристаллофосфорах ZnS. — 1981. — С. 400–403.
6. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфид цинка с примесью марганца / Борисенко Н. Д., Буланый М. Ф., Коджеспиров Ф. Ф. и А. Полежаев Б. — 1991. — Т. 194. — С. 452–456.
7. Manganese Clusterization in ZnS:Mn, Mg Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Bacherikov Yu. Yu., Vorona I. P., Okhrimenko O. B., Kladko V. P., and Zhuk A. G. // Semiconductors. — 2020. — Vol. 54. — P. 330–336.
8. Riehl N., Sizmann R. Luminescence of Organic and Inorganic Materials. — 1962. — P. 344.
9. Kroger F. A. The fluorescence of zinc sulphide activated with copper. — 1949. — P. 990–1018.