

УДК 661.143

DOI:10.17586/1023-5086-2018-85-06-67-70

Влияние введения меди и ударно-волновой обработки сульфида цинка на спектральные характеристики синтезированного из него активированного марганцем люминофора

© 2018 г. **В. В. БАХМЕТЬЕВ***, канд. хим. наук; **М. М. СЫЧЕВ***, доктор техн. наук; **К. А. ОГУРЦОВ***, канд. техн. наук; **А. С. КОЗЛОВ****, канд. техн. наук; **А. А. КОТОМИН****, доктор техн. наук; **С. А. ДУШЕНОК****, доктор техн. наук

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

**Федеральное государственное унитарное предприятие "СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург

E-mail: ogurtsovka@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.02.2018

Представлены результаты по влиянию меди и ударно-волновой обработки сульфида цинка ZnS на спектральные характеристики синтезированного из него активированного марганцем люминофора. Показано, что введение меди, а также ударно-волновая обработка исходного ZnS приводят к вытеснению ионов марганца из узлов решётки сульфида цинка в междоузлия и к сдвигу спектра люминесценции в длинноволновую область.

Ключевые слова: сульфид цинка, люминофор, марганец, ударно-волновая обработка, яркость, спектр люминесценции.

Коды OCIS: 160.2540, 160.2100, 160.6000.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области электролюминесценции поликристаллических полупроводниковых структур со времени открытия явления Ж. Дестрио для переменного электрического поля базируются главным образом на соединениях $A^{II}B^{VI}$ [1]. Такие полупроводники, в частности ZnS, находят широкое применение во многих областях техники и, прежде всего, в оптоэлектронных приборах [2]. Электролюминофоры на основе сульфида цинка, легированные медью и марганцем, используются в источниках света, возбуждаемых постоянным или переменным током.

В спектрах электролюминесценции люминофора ZnS:Cu,Mn в зависимости от концентрации меди и марганца может быть ряд полос излучения [3], что позволяет изменять цвет свечения в области от синего до оранжевого. Каждая индивидуальная полоса, входящая в состав общего спектрального распределения люминесценции, обуславливается наличием центров свечения определенного типа.

В ряде работ было показано, что путём обработки исходного ZnS ускоренными электронами, гамма-лучами и ударно-волновым воздействием можно существенно повысить яркость синтезируемых из него люминофоров [3–5]. В данной работе представлены результаты по влиянию введения меди и ударно-волновой обработки (УВО) ZnS на спектральные характеристики синтезированного из него активированного марганцем люминофора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами был разработан способ повышения яркости фото- и электролюминесценции в постоянном и переменном поле люминофора ZnS:Cu,Mn путём предварительной ударно-волновой обработки исходного сульфида цинка (ЗАО НПФ «Люминофор» Россия, г. Ставрополь, квалификация ХЧ), помещённого в закрытую медную ампулу. Схема ударно-волнового модифицирования ZnS показана на рис. 1.

Сульфид цинка 1 помещался в медную трубу 2 с завинчивающимися медными пробками 3 и 4.

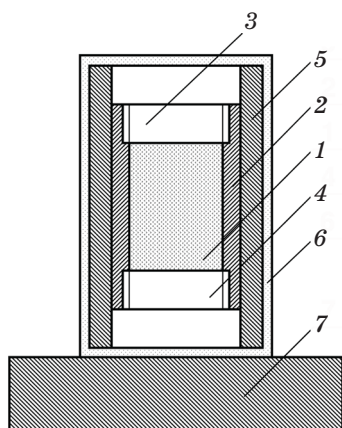


Рис. 1. Схема обработки взрывом сульфида цинка ZnS в закрытой медной ампуле. 1 — обрабатываемый материал (ZnS), 2 — медная труба, 3 — верхняя медная пробка, 4 — нижняя медная пробка, 5 — стальная труба, 6 — листовое взрывчатое вещество, 7 — стальная плита.

Для регулирования энергии, передаваемой сульфиду цинка, ампула, плотно заполненная ZnS, помещалась в стальную трубу 5 с толщиной стенок 3 мм, которая ослабляла воздействие взрыва на ZnS. При передаче сульфиду цинка максимальной энергии стальная труба не использовалась. Снаружи закрытая ампула с сульфидом цинка оборачивалась листовым взрывчатым веществом (ВВ) 6, затем помещалась на стальную плиту 7, после чего производился взрыв заряда ВВ. Плотность листового ВВ составляла $1,55 \text{ г/см}^3$, скорость детонации — $7,5 \text{ км/с}$, детонационное давление — $20,6 \text{ ГПа}$. Энергия взрыва заряда, воздействующего на ампулу, в зависимости от массы заряда ВВ, составляла $180\text{--}320 \text{ кДж}$.

Для изоляции ZnS от стенок ампулы использовали алюминиевую фольгу. Данный метод позволяет повысить растворимость активатора в люминофоре [3, 4].

Были синтезированы три серии люминофоров на основе сульфида цинка, легированные медью и марганцем (ZnS:Cu,Mn). Концентрация марганца в шихтах всех образцов была одинаковой — 1 мас.-%. Образец ZnS:Mn (0% Cu) синтезировался из исходного, необработанного ZnS без добавления меди. Образец ZnS:Mn (0,15% Cu) синтезировался из необработанного ZnS с содержанием 0,15% меди. Образец ZnS:Mn (0,15% Cu) обр. синтезировался из ZnS, подвергнутого ударно-волновой обработке в медной ампуле.

Все компоненты шихт были размолоты и просеяны через сита. Шихты готовились путём перемешивания компонентов на валках в течение трёх часов. Приготовленные таким образом шихты прокаливались при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в муфельной печи в закрытых корундовых тиглях под слоем березового активированного угля.

Активированный уголь был необходим для создания в тигле восстановительной атмосферы, препятствующей окислению сульфида цинка. Затем синтезированные образцы были размолоты и просеяны.

Яркость фотолюминесценции люминофоров измерялась радиометром IL-1700 при возбуждении ртутной ультрафиолетовой лампой низкого давления. Спектральные характеристики синтезированных люминофоров измерялись при помощи спектрофлуориметра AvaSpec-3648.

Для получения информации о поведении индивидуальных полос в спектрах фотолюминесценции в кристаллах ZnS:Cu,Mn, связанных с определенным центром свечения, был применён математический метод с использованием функции Гаусса вида

$$y = y_0 + A \exp\left[-(x - x_{\max})^2 / 2w^2\right], \quad (1)$$

где A — амплитуда максимума, w — ширина пика на уровне половины амплитуды максимума, x_{\max} — координата максимума, y_0 — уровень нуля.

При разложении спектра опирались на данные работы [6]. Корректность разложения анализировалась с помощью специальной функции «ошибки разложения» $\Delta A(\lambda)$. Таким образом, задача сводилась к нахождению функций, которые описывают индивидуальные полосы разлагаемого спектра при минимальном значении $\Delta A(\lambda)$. Данная задача может быть решена с помощью метода наименьших квадратов [7]. Суть его заключается в минимизации специальной целевой функции, которая при непосредственном использовании оригинальных обозначений имеет вид

$$\Phi(A_{ij}, w_{ij}) = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{200} \left[I_j(\lambda_j) - y_i(\lambda_j) \right]^2, \quad (2)$$

где A_{ij} — амплитуды, w_{ij} — полуширины соответствующих индивидуальных полос, y_i — функция индивидуальной полосы с номером i , j — индекс, определяющий текущее значение длины волны.

В результате была получена информация о поведении различных индивидуальных полос, связанных с ионами Mn^{2+} . Данный метод разложения имеет преимущество перед методом Аленцева-Фока, так как нет необходимости использования сразу нескольких спектров люминесценции, полученных при различных условиях эксперимента, и удобен, когда необходимо получить информацию о поведении индивидуальных полос. Главным его недостатком является необходимость наличия некоторых первоначальных данных об индивидуальных полосах фотолюминесценции [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образцов. Из рисунка видно, что образец, не содержащий меди, значительно отличается от других.

На рис. 3–5 представлены разложения спектров люминесценции синтезированных образцов на составляющие полосы. На рис. 6 показаны относительные интенсивности полос, выделенных в спектрах полученных люминофоров. Из рис. 6 видно, что введение в шихту меди приводит к уменьшению интенсивности полос, относящихся к ионам марганца, расположенным в узлах решётки ZnS и к возрастающей интенсивности полос, связанных с ионами марганца, находящимися в междуузлиях решётки. Очевидно, ионы меди, имея большее химическое подобие ионам цинка, чем ионы марганца, успешно конкурируют с последними в процессе внедрения в узлы решётки ZnS на места цинка, и ионы марганца вынуждены внедряться в междуузлия. Одновременно с этим, введение

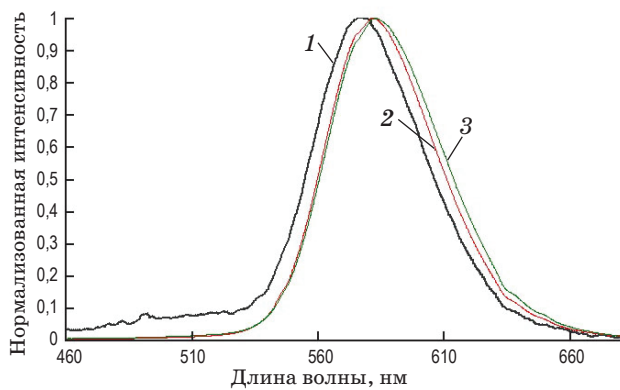


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции люминофоров. Кривая 1 — ZnS:Mn с 0% Cu (исходный ZnS), 2 — ZnS:Mn с 0,15% Cu (исходный ZnS), 3 — ZnS:Mn с 0,15% Cu (обработанный взрывом ZnS).

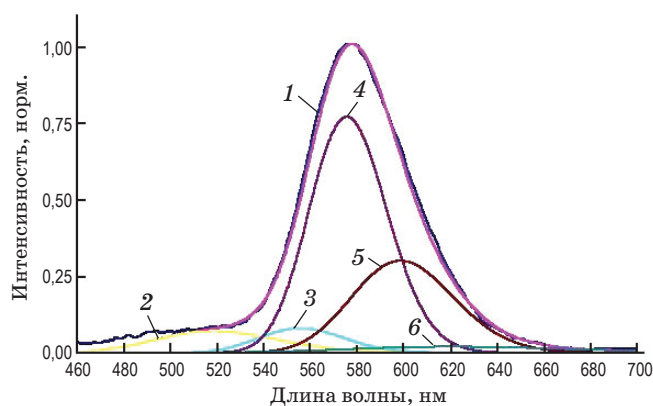


Рис. 3. Разложение на составляющие полосы спектра фотолюминесценции люминофора ZnS:Mn без меди, синтезированного из исходного, необработанного ZnS. 1 — спектр образца, 2 — пик вакансии S, 3 — пик Mn в узлах Zn, 4 — пик Mn возле дефектов, 5 — пик Mn в междуузлиях, 6 — пик вакансии Zn.

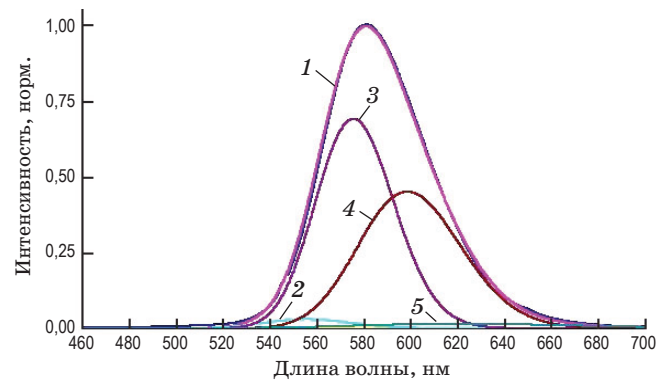


Рис. 4. Разложение на составляющие полосы спектра фотолюминесценции люминофора ZnS:Cu,Mn с содержанием меди в шихте 0,15 массовых %, синтезированного из исходного, необработанного ZnS. 1 — спектр образца, 2 — пик Mn в узлах Zn, 3 — пик Mn возле дефектов, 4 — пик Mn в междуузлиях, 5 — пик вакансии Zn.

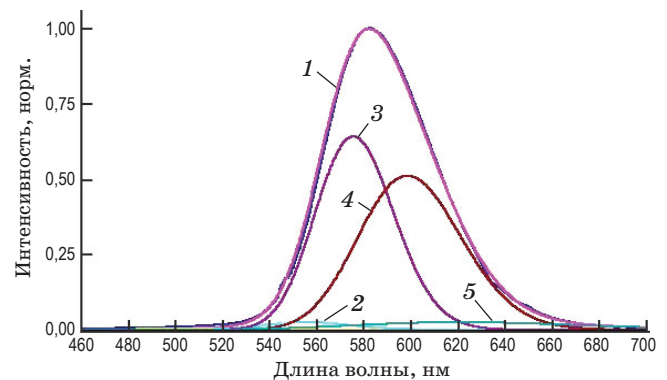


Рис. 5. Разложение на составляющие полосы спектра фотолюминесценции люминофора ZnS:Cu,Mn с содержанием меди в шихте 0,15 массовых %, синтезированного из ZnS, обработанного взрывом, с использованием алюминиевой фольги. 1 — спектр образца, 2 — пик Mn в узлах Zn, 3 — пик Mn возле дефектов, 4 — пик Mn в междуузлиях, 5 — пик вакансии Zn.

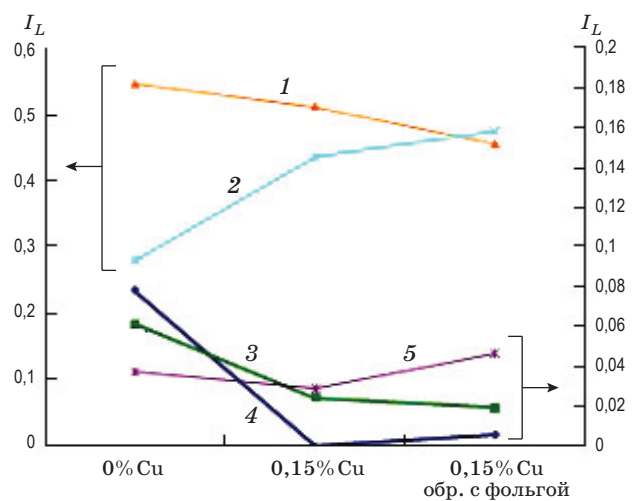


Рис. 6. Влияние концентрации меди в шихте и УВО исходного ZnS на относительные интенсивности индивидуальных полос I_L , выделенных в спектрах фотолюминесценции ZnS:Cu,Mn люминофоров. 1 — Mn возле дефектов, 2 — Mn в междуузлиях, 3 — вакансии S, 4 — Mn в узлах Zn, 5 — вакансии Zn.

меди уменьшает интенсивность полос, связанных с вакансиями серы, цинка и с ионами марганца, расположенными возле дефектов решётки (дислокаций), т.е. приводит к улучшению совершенства кристаллической структуры люминофора.

При этом полосы, связанные с медью, в спектрах отсутствуют. Это объясняется тем, что «медные» центры люминесценции полностью передают свою энергию ионам марганца по механизму сенсбилизации. Общая интенсивность люминесценции при этом возрастает.

Ударно-волновая обработка приводит к небольшому уменьшению содержания ионов марганца в узлах решётки и повышению его содержания в междоузлиях, вероятно, за счёт дальнейшего увеличения содержания меди в люминофоре [8]. Здесь необходимо пояснить, что только часть меди, введённая в смесь для синтеза люминофора, в процессе высокотемпературной обработки оказывается растворена в решётке сульфида цинка, а избыток удаляется в процессе отмытки готового люминофора. Ранее было показано, что ударно-волновая обработка исходного ZnS для синтеза люминофора позволяет повысить растворимость легирующего элемента (меди) в решётке сульфида цинка [3, 4].

В тоже время, УВО приводит к некоторому увеличению дефектности кристаллической решётки

готового люминофора — увеличению содержания вакансий серы и цинка. Очевидно, это является следствием неполного отжига дефектов, созданных в сульфиде цинка ударно-волновой обработкой. Тем не менее, образец, синтезированный из обработанного сульфида цинка, обладает повышенной яркостью (на 25%) за счёт увеличения растворимости легирующих элементов в основе и равномерности их распределения.

ВЫВОДЫ

В проведённом исследовании осуществлено разложение спектров фотолюминесценции кристаллов ZnS:Cu,Mn программным методом на индивидуальные составляющие (гауссовы полосы). Установлено, что положение, занимаемое ионом Mn^{2+} в кристаллической решётке ZnS, зависит от присутствия в решётке Cu^+ . Введение меди, а также ударно-волновая обработка исходного ZnS для синтеза активированного марганцем люминофора приводят к вытеснению ионов марганца из узлов решётки сульфида цинка в междоузлия и к сдвигу спектра в длинноволновую область.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-07-00945.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1982. 376 с.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Наука, 2002. 376 с.
3. Бахметьев В.В., Огурцов К.А., Сычев М.М., Котомин А.А., Душенюк С.А., Козлов А.С., Gu Xi. Влияние ударно-волновой обработки сульфида цинка на свойства электролюминофора ZnS:Cu,Mn // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 6. С. 849–855.
4. Бахметьев В.В., Огурцов К.А., Сычев М.М., Котомин А.А., Душенюк С.А., Козлов А.С., Gu Xi. Влияние ударно-волновой обработки на свойства ZnS и люминофоров на его основе // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1002–1006.
5. Sychov M., Bakhmetyev V., Kotomin A., Dushenok S., Kozlov A., Tamamura H., Nakanishi Y., Hara K., Kominami H., Mimura H. Effect of shock wave treatment on luminescence of ZnS:Cu,Cl Phosphors // Optical materials. 2015. V. 42. P. 174–177.
6. Борисенко Н.Д., Булатный М.Ф., Коджеспиоров Ф.Ф., Полежаев Б.А. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца // ЖПС. 1991. Т. 55. Вып. 3. С. 452–456.
7. Морозов А.С., Коваленко А.В., Ушаков Ю.В., Прокофьев Т.А. Методы разложения спектров фотолюминесценции кристаллов ZnS:Mn на индивидуальные составляющие // Вестник Днепропетровского университета, серия «Физика. Радиоэлектроника». 2008. Т. 16. Вып. 15. № 2. С. 147–152.
8. Sychov M.M. Utilization of explosion energy in synthesis of phosphors // Proc. of the 15th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2010 Int. Conf. on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting & XVIII Advanced Display Technologies Int. Symposium EL 2010 & ADT. 2010. September 27 — October 01. St. Petersburg. P. 49.