

05:06:07

Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 nm

© Ю.Ю. Бачериков, Н.В. Кицюк

Институт физики полупроводников НАН Украины,
03028 Киев, Украина
e-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2004 г.)

Созданы электролюминофор на основе ZnS:In,Cu,Cl , излучающий с практически одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 550 до 750 nm, и фотолюминофор на основе ZnS:In , аналогично излучающий в диапазоне $500 < \lambda < 700$ nm.

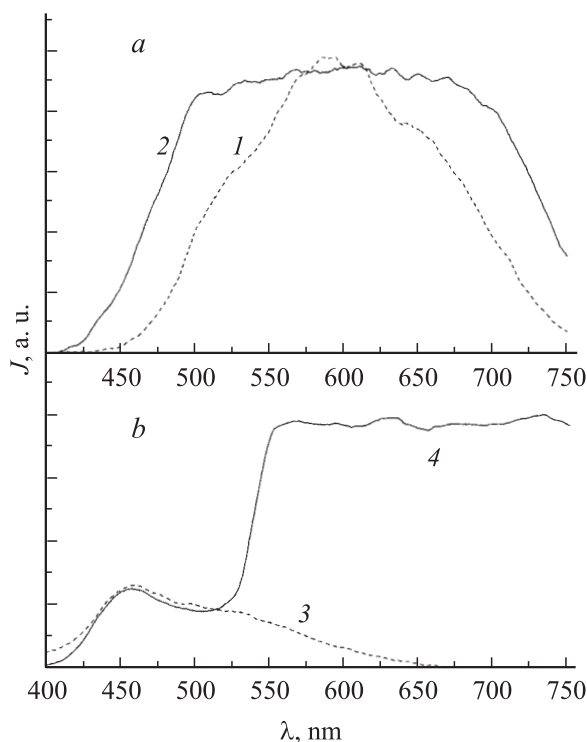
Легирование ZnS различными примесями дает возможность получить электролюминофоры с зеленой, красной, синей и другими полосами излучения [1,2], сложение которых позволяет создать электролюминесцентный индикатор с белым излучением. Однако на сегодняшний день остается актуальной задача получения люминофора на базе одного материала, содержащего в спектре электролюминесценции три основных цвета, которые в совокупности дают белое излучение. Еще более актуальной задачей является получение источника излучения, который имел бы сплошной спектр излучения с одинаковой спектральной плотностью излучения во всем видимом диапазоне. Решение данной задачи позволит упростить целый ряд технических проблем, возникающих при создании светопоглощающих и светоизлучающих приборов [1,3]. В данной работе сообщается о наблюдении электролюминесценции порошка ZnS:In,Cu,Cl , имеющей одинаковую спектральную плотность излучения в диапазоне от 550 до 750 nm и фотолюминесценции порошка ZnS:In , имеющей одинаковую спектральную плотность излучения в диапазоне $500 < \lambda < 700$ nm.

Легирование порошков ZnS (ЕТО.035.295.ТУ) проводилось методом термического отжига с ограниченным доступом атмосферы в присутствии металлического In и CuCl в течение 3 h при $\sim 800^\circ\text{C}$ [4]. После отжига проводилась пассивация порошков в атмосфере в течение ~ 30 h.

Спектры люминесценции регистрировались на установке КСВУ-23 при комнатной температуре. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) производилось излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337.1$ nm), а электролюминесценции (ЭЛ) — переменным синусоидальным напряжением ($U = 250$ V, $\nu = 5000$ Hz). Для исследования ЭЛ изготавливались электролюминесцентные индикаторы (ЭЛИ) по технологии, стандартной для порошковых люминофоров [1].

На рисунке, *a* представлены спектры ФЛ порошка ZnS , легированного In , до и после пассивации в атмосфере. Спектр ФЛ ZnS:In (кривая 1) состоит как минимум из

трех полос с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 515, 600$ и 640 nm. Интерпретация полосы люминесценции с максимумом в области 515 nm неоднозначна. Так, в работах [2,5] ее связывают с примесями кислорода и меди в сульфиде цинка. В [6] данную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm) связывают с излучением самоактивированного ZnS , а также с изменениями с подрешетке серы (образование анионных вакансий). Авторы [2] полосу с $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm связывают с присутствием In в ZnS без дополнительных активаторов или соактиваторов.



Спектры ФЛ порошка ZnS , отожженного при 800°C в присутствии металлического In , до (1) и после (2) его пассивации в атмосфере (*a*) и спектры ЭЛ ($U = 250$ V, $f = 5000$ Hz) ЭЛИ на основе порошка ZnS:In,Cu,Cl до (3) и после (4) его пассивации в атмосфере (*b*).

Как видно из рисунка, *a*, свободный доступ атмосферы к порошку ZnS:In приводит к образованию плато в спектре ФЛ $500 < \lambda < 700 \text{ nm}$ (кривая 2), т.е. спектральная плотность люминесценции в этом диапазоне становится почти одинаковой по величине ($I \pm 8\%$). Таким образом, пассивация порошка ZnS, легированного индием в атмосфере (а по нашему мнению, ключевую роль при пассивации играет кислород), привела или/и к появлению дополнительных линий люминесценции в этом диапазоне длин волн, или/и к увеличению полуширин уже существующих, и их более сильному перекрытию. Оба случая предполагают активное включение в процесс излучательной рекомбинации дополнительных энергетических уровней, которые до пассивации либо принимали участие в основном в безызлучательных переходах, либо отсутствовали вообще.

Несколько иная ситуация наблюдается с ЭЛ. Если отжиг порошка ZnS в присутствии In, как и последующая атмосферная пассивация, не привели к какому-либо эффективному проявлению ЭЛ, то совместное легирование сульфида цинка металлическим In и CuCl приводит к появлению ЭЛ. На рисунке, *b* (кривая 3) представлен спектр ЭЛ ЭЛИ до пассивации люминофора в атмосфере. Спектр ЭЛ состоит из полос с $\lambda_{\text{max}} = 450$ и 530 nm , которые неоднократно были описаны в литературе [2,5–7]. Авторы [2,5,7] связывают эти полосы с присутствием меди в сульфиде цинка. Значительные изменения в спектральной характеристике ЭЛ происходят, как и в случае ФЛ ZnS:In, после пассивации в атмосфере. На рисунке, *b* представлен спектр ЭЛ ЭЛИ на основе порошка ZnS:In,Cu,Cl после атмосферной пассивации (кривая 4). Как видно, главной особенностью данного спектра является плато $550 < \lambda_{\text{max}} \leq 750 \text{ nm}$, интенсивность которого остается практически неизменной с точностью $\pm 5\%$ в диапазоне $550 < \lambda < 750 \text{ nm}$. Следует отметить, что исходя из цели данной работы исследования ЭЛ проводились только в видимой области, поэтому положение длинноволнового края плато $550 < \lambda_{\text{max}} \leq 750 \text{ nm}$ ЭЛ не установлено.

Конечно, полученных результатов недостаточно и необходимы дополнительные исследования для каких-нибудь однозначных трактовок столь необычных спектральных характеристик люминесценции данных образцов. Однако приведенные в работе результаты показывают возможность создания электролюминофора на базе одного материала (ZnS:Cu,Cl,In), имеющего сплошной спектр излучения с одинаковой по величине спектральной плотностью в диапазоне $550 < \lambda \leq 750 \text{ nm}$ и фотолюминофора на основе ZnS:In, излучающего с аналогичными параметрами в диапазоне $500 < \lambda < 700 \text{ nm}$.

Список литературы

- [1] Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Косяченко Л.А. и др. Электролюминесцентные источники света / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [2] Морозова Н.К., Кузнецова В.А. Сульфид цинка получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.
- [3] Техника систем индикации / Под ред. А.Н. Шеманина, Н.И. Иванова. М.: Мир, 1968. 520 с.
- [4] Бачерилов Ю.Ю., Головина И.С., Кицюк Н.В. и др. // Мат. конф. „Структурная релаксация в твердых телах“. Винница, 2003. С. 180–182.
- [5] Авен М., Прене Д.С. Физика и химия соединений A^2B^6 / Под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [6] Grasser R., Scharmann F., Schwedes W. // Z. Phys. 1975. Vol. B. 20. N 2. S. 235.
- [7] Громов Л.А., Трофимов В.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2629.