

Влияние уплотнения на люминесцентные свойства порошков ZnS : Ga

© Ю.Ю. Бачериков[¶], Н.В. Кицюк, С.В. Оптасюк, А.А. Стадник

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 23 июня 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Исследованы порошки сульфида цинка, термолегированные галлием. Рассмотрены механизмы диффузии Ga в порошках ZnS в зависимости от плотности упаковки частиц порошка. С этой целью часть исследуемых порошков ZnS гранулировалась в таблетки. Установлено, что легирование галлием порошков ZnS протекает более эффективно при условии уплотнения порошка. Обнаружена электролюминесценция ZnS, легированного Ga.

1. Введение

Высокая излучательная способность и большая величина ширины запрещенной зоны сульфида цинка ZnS определяют перспективность этого материала для изготовления оптических приборов, излучающих в широком диапазоне длин волн [1]. Введение различных примесей в ZnS позволяет получать люминофоры с заданными свойствами [2]. Однако, несмотря на обширное число исследований, остаются открытыми вопросы, связанные с эффективными методами введения некоторых примесей в матрицу ZnS [3]. Разработка новых технологических методов легирования ZnS в значительной мере способствует реализации этих перспектив. Особый интерес вызывает введение в ZnS примесей, выполняющих роль соактиваторов, в частности таких, как галлий [4]. Тем более что вопросы о природе центров излучения, на которые Ga оказывает существенное влияние или является их частью, все еще остаются открытыми.

Цель данной работы состоит в изучении механизмов диффузии при легировании галлием порошков сульфида цинка, а также в исследовании, в зависимости от способа введения примеси, влияния данной примеси на люминесцентные свойства ZnS. Еще одной целью, которую преследовали авторы данной работы, является минимизация присутствия побочных примесей в порошкообразном материале при термическом способе введения лигатуры в него.

2. Методика исследований

Для исследований был взят порошкообразный ZnS (ЕТО.035.295 ТУ) с размером частиц порядка 15 мкм (80% состава), размеры самых крупных частиц порошка не превышали 20 мкм. Порошок ZnS прессовали в таблетки и отжигали в присутствии металлического Ga при температуре 800°C в течение одного часа с ограниченным доступом атмосферы. Для ограничения доступа атмосферы использовался газовый затвор, изготовленный из активированного угля. После отжига таблетки разрушались, а полученный порошок разделялся на две части: первая часть — порошок с фракцией размером

частиц до 40 мкм, вторая часть — порошок с фракцией размером частиц больше 40 мкм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) были получены на установке КСВУ-23. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение азотного лазера ЛГИ-23 ($\lambda = 337.1$ нм). Для возбуждения электролюминесценции использовали генератор переменного напряжения, работающий в режиме $U = 250$ В и $f = 5000$ Гц. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Образцы для исследования ЭЛ представляют электролюминесцентный индикатор (ЭЛИ). ЭЛИ готовились по стандартной технологии для порошковых люминофоров: прозрачный электрод — $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, нанесенный на стекло, второй электрод — пленка металлического Al, между электродами находится светоизлучающий слой, состоящий из смеси порошкового люминофора ZnS:Ga и диэлектрической связки (эпоксидный лак). Толщина светоизлучающего слоя ~ 50 мкм.

3. Экспериментальные результаты

Исследования фракционного состава порошка по размерам показали, что для гранулированного в таблетки порошка ZnS независимо от присутствия легирующей примеси Ga отжиг при температуре 800°C привел к росту размеров (d) отдельных частиц до величины, превышающей 40 мкм. Фракция порошка с $d \geq 40$ мкм после отжига составляет $\sim 40\%$ от объема материала.

Поскольку исследования ФЛ показали отсутствие влияния гранулирования на люминесцентные свойства исходного (не отожженного) порошка ZnS, на рис. 1 представлен спектр ФЛ только гранулированного порошка ZnS (кривая 1). Как видно из рис. 1, спектр ФЛ этого порошка представляет собой сложную широкую полосу с максимумом излучения 500 нм и полушириной 84 нм. Разделение на две фракции, с размерами частиц больше 40 мкм и меньше 40 мкм, отожженного гранулированного порошка ZnS при 800°C также не показало различий (превышающих погрешность измерений) в их спектрах ФЛ. Отжиг порошка ZnS при 800°C (рис. 1, кривая 2) приводит к уменьшению полуширины полосы до 67 нм и смещению максимума излучения в длинноволновую сторону спектра ($\lambda_{\text{max}} = 515$ нм) по сравнению с исходным (не отожженным) порошком ZnS.

[¶] E-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

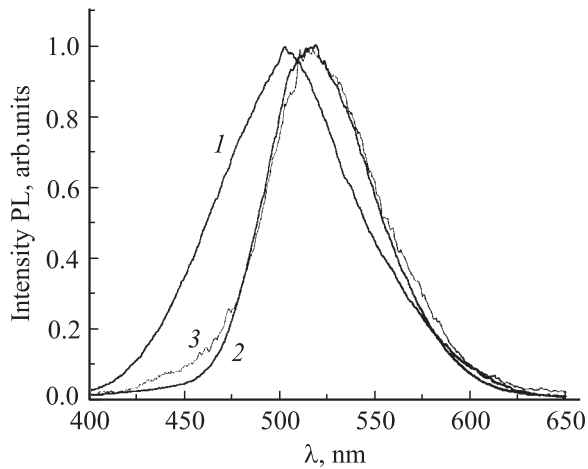


Рис. 1. Спектры ФЛ: 1 — исходного (не отожженного) порошка ZnS, 2 — отожженного порошка ZnS, 3 — порошка ZnS, отожженного в присутствии Ga (фракция порошка до 40 мкм). Кривые нормированы по максимуму.

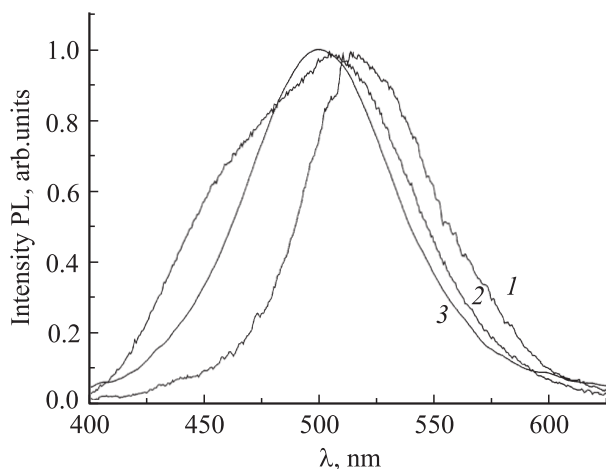


Рис. 2. Спектры люминесценции порошка ZnS, отожженного в присутствии Ga: 1 — фракция порошка до 40 мкм (ФЛ); 2 — фракция порошка больше 40 мкм (ФЛ); 3 — фракция порошка больше 40 мкм (ЭЛ). Кривые нормированы по максимуму.

Интерпретация полосы люминесценции с максимумом в области 515 нм неоднозначна. Так, в работах [2,5] ее связывают с примесями O и Cu в сульфиде цинка. В [6,7] данную полосу ($\lambda_{\max} = 515$ нм) связывают с излучением самоактивированного ZnS, а также с образованием анионных вакансий. Отметим, что изменение спектрального вида полосы ФЛ, обусловленное отжигом, происходит за счет перераспределения интенсивности линий ФЛ, составляющих данную полосу (рис. 1). В работе [4] такое изменение спектральной характеристики порошков ZnS связывают с ростом концентрации вакансий серы (V_S) на поверхности, а также с освобождением поверхности материала от радикалов, вследствие чего происходят разгорание полосы $\lambda_{\max} = 520$ нм и уменьшение безызлучательных потерь на поверхности.

Присутствие при отжиге металлического Ga для частиц фракции порошка с d менее 40 мкм не приводит к каким-либо изменениям в спектре ФЛ (рис. 1, кривая 3). Спектры ФЛ отожженных порошков почти идентичны. В работе [4] нами было показано, что при отсутствии посторонних атомов, способных влиять на скорость диффузии и на скорость замещения Zn галлием в ZnS, процесс внедрения атомов Ga в объем ZnS практически отсутствует.

Совсем по-другому ведет себя фракция порошка ZnS с частицами больше 40 мкм. Присутствие при отжиге металлического Ga для частиц порошка, которые спеклись в конгломераты с размерами больше 40 мкм, приводит к существенным изменениям в спектре ФЛ (рис. 2, кривая 3). Данный спектр представляет собой сложную полосу в сине-зеленой области спектра, основной максимум которой $\lambda_{\max} = 505$ нм. Кроме того, форма коротковолнового крыла спектра ФЛ указывает на наличие как минимум еще одной полосы в области ~ 470 нм. В работах [1,8–10] показано, что полоса с $\lambda_{\max} = 470$ нм обусловлена присутствием Ga в ZnS.

Кроме того, еще одной особенностью для фракции порошка ≥ 40 мкм, который был отожжен в присутствии металлического Ga, является наличие эффективной электролюминесценции. Спектр ЭЛ данного порошка (рис. 2, кривая 2) представляет собой полосу с максимумом $\lambda_{\max} = 500$ нм и полушириной 75 нм.

4. Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показал, что фракции термолегированного Ga порошка с $d \geq 40$ мкм и $d < 40$ мкм имеют сильно отличающиеся друг от друга люминесцентные свойства. Так, спектр ФЛ фракции порошка с $d \geq 40$ мкм включает полосу с $\lambda_{\max} = 470$ нм, обусловленную присутствием Ga в ZnS, и максимум спектра ФЛ сдвинулся в коротковолновую область на 10 нм по сравнению со спектром ФЛ фракции с $d < 40$ мкм такого же порошка. Кроме того, если для фракции термолегированного Ga порошка с $d < 40$ мкм электролюминесцентное излучение обнаружить не удалось, то фракция этого порошка с $d \geq 40$ мкм проявляет достаточно эффективную для регистрации электролюминесценцию (рис. 2, кривая 3). В литературе мы не смогли найти сведений об ЭЛ сульфида цинка, в котором Ga выступал бы ее активатором. Вероятно, в данном случае Ga выступает соактиватором для неконтролируемых примесей (Cu, Mn, Al) или собственных дефектов ZnS, ответственных за самоактивированное излучение.

Таким образом, все вышесказанное позволяет заключить, что спекание отдельных частиц порошка ZnS в присутствии Ga при температуре 800°C приводит к созданию условий, при которых происходит проникновение атомов Ga в объем материала, где часть из них занимает места Zn (Ga_{Zn}).

Как уже говорилось выше, гранулирование в таблетки порошка ZnS и отжиг его при температуре 800°C

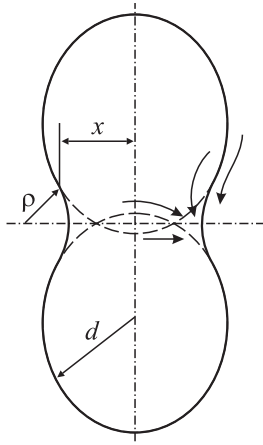


Рис. 3. Модель двух спекающихся сфер (показаны возможные пути диффузии).

приводит к спеканию $\sim 40\%$ объема материала в частицы с $d \geq 40$ мкм. Факт спекания некоторых частиц порошка в более крупные образования при температуре в несколько раз меньше температуры плавления хорошо известен и описан в целом ряде работ [11,12]. В нашем случае спекание происходит при температуре в 2.3 раза ниже температуры плавления ZnS ($T_m = 1850^\circ\text{C}$) [13].

Основная движущая сила процесса спекания (спекание в твердой фазе также называют уплотнением) состоит в понижении свободной энергии системы, главным образом ее поверхностной энергии. Поверхностное натяжение (капиллярные силы) создает в твердом теле напряжения, которые зависят от кривизны поверхности в соответствии с уравнением Лапласа:

$$\sigma = \gamma(-1/\rho + 1/x), \quad (1)$$

где σ — напряжение в контактной шейке, γ — поверхностное натяжение, ρ — радиус кривизны поверхности в области шейки, x — радиус шейки. Уравнение (1) может быть использовано для описания процесса спекания в модели двух сфер (рис. 3). Под действием сил поверхностного натяжения материал перемещается в область шейки путем объемной, зернограничной или поверхностной диффузии, соответствующей ползучести Херринга–Набарро и Кобла. Этот механизм является основным при спекании порошков в отсутствие внешнего давления [12]. Начальная стадия спекания за счет объемной диффузии может быть описана уравнением

$$x^2/a^2 = (40\gamma\Omega D_v/RT)t, \quad (x^5/d) = Kt, \quad (2)$$

где d — радиус сферы, D_v — коэффициент объемной диффузии, Ω — атомный объем, T — температура, t — время. Уравнение (2) позволяет сделать практически важное заключение, что скорость спекания увеличивается с ростом температуры и уменьшением размера частиц. В первом приближении можно считать, что для сульфида цинка частицы диаметром < 20 мкм активно спекаются в твердой фазе при $T \geq 850^\circ\text{C}$, без учета гранулирования.

Кроме того, отжиг вызывает температурную деформацию поверхности частиц порошка, что приводит к ее разрушению, сопровождающемуся генерацией повышенной концентрации вакансий и межузельных атомов, возникновению их скоплений, т.е. преимущественному термическому разупорядочению тонкого приповерхностного слоя [14].

Все эти явления стимулируют процесс спекания отдельных частиц, хотя и не приводят к глобальному спеканию всей массы материала в один „пористый“ конгломерат. На наш взгляд, это вызвано тем, что кристаллографические оси соприкасающихся граней кристалликов порошка разориентированы друг относительно друга, поэтому хорошего согласования решеток кристалликов на соприкасающихся гранях не должно быть, следовательно, и процессы спекания кристалликов по всему объему отжигаемого порошка протекают по-разному, т.е. большая часть кристалликов порошка не спекается. Отметим, что этот же факт в случае спекания частиц приводит к дефектности границы спекания.

Таким образом, учитывая приведенные в работе [4] данные о том, что в процессе отжига ZnS в присутствии Ga происходит физическая адсорбция галлия на поверхности частиц порошка без дальнейшего активного проникновения его в объем частицы, а также процессы, сопутствующие спеканию частиц, можно смоделировать основные причины, благодаря которым атомам Ga легче внедряться в объем ZnS, для случая гранулированного в таблетки порошка.

Первая — Ga, будучи захваченным на поверхности, оказывается в процессе спекания частиц порошка внутри вновь образованной уже большей 40 мкм частицы за счет поверхностной диффузии основного материала в область шейки, вследствие чего галлий оказывается под его слоем (см. рис. 3). Вторая — коэффициент диффузии примеси возрастает с увеличением размера кристалликов, как это было показано в [15]. И третья — диффузия по границам зерен протекает легче, чем в объеме кристалла, поскольку в областях кристалла, включающих структурные дефекты, сопутствующие границе зерен (дислокации, дефекты упаковки), правильная кристаллическая структура нарушена.

Таким образом, приведенные в работе результаты показывают, что отжиг при температурах, при которых происходит спекание в твердой фазе частиц ZnS гранулированного в таблетки порошка в присутствии Ga, способствует активному внедрению Ga в материал ZnS. Причем хотелось бы подчеркнуть, что в данном случае использовалось минимальное число материалов для введения Ga в матрицу ZnS, что в свою очередь позволило свести к минимуму количество сопутствующих технологическому процессу примесей. В нашем случае это S, Ga, Zn, неконтролируемые примеси, остаточная атмосфера. В других термических способах легирования галлием ZnS для эффективного внедрения галлия в решетку ZnS используют либо соли галлия, либо галлий совместно с материалами, которые повышают скорость диффузии Ga с поверхности в матрицу ZnS, т.е. материалы, выполняющие роль катализаторов [1,4,8–10].

Список литературы

- [1] М. Авен, Д.С. Пренер. *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970). [Пер. с англ.: *Physics and chemistry of II–VI compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, North Holland, 1967)].
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка, получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [3] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. *Электролюминесцентные источники света*, под ред. И.К. Верещагина (М., Энергоатомиздат, 1990).
- [4] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. ФТП, **38** (9), 1025 (2004).
- [5] W. Van Gool, A.P. Cleiren. *Phil. Res. Rep.*, **15** (3), 253 (1960).
- [6] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, Михаленко. Тр. ФИАН СССР. **138**, 79 (1983).
- [7] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **XLIII** (6), 940 (1985).
- [8] J.S. Prener, D.J. Weil. *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 342 (1956).
- [9] J.E. Nicholls, J.J. Davis, B.C. Cavenott. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **12**, 370 (1979).
- [10] J.S. Prener, F.E. Williams. *J. Chem. Phys.*, **25**, 361 (1956).
- [11] Я.Е. Гегузин. *Физика спекания* (М., Наука, 1984).
- [12] Г.Х. Гессингер. *Порошковая металлургия жаропрочных сплавов* (Челябинск, Металлургия, 1988). [Пер. с англ.: G.H. Gessinger. *Powder metallurgy of superalloys* (Baden, Switzerland: Butterworths, 1984)].
- [13] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [14] Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах* (М., Атомиздат, 1980).
- [15] *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975). [Пер. с англ.: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (London–N. Y., Plenum Press, 1973)].

Редактор Л.В. Беляков

Influence of the density of packing on the luminescent properties of ZnS:Ga powder

Yu.Yu. Bacherikov, N.V. Kitsyuk, S.V. Optasyuk,
A.A. Stadnik

Institute of Semiconductor physics,
National Academy of Science of Ukraine
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The photo- and electroluminescence of the thermally doped ZnS powder are reported. The mechanisms of the Ga diffusion in ZnS powder are analyzed in terms of the density of the particles packing in the powder. For this purpose some of the investigated samples were pressed into pellets. It is shown that the doping with Ga is more efficient when the powder is pressed. The electroluminescence of ZnS:Ga has been observed.