

## Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS : Cu,Cl

© М.М. Сычев, К.А. Огурцов<sup>†</sup>, В.Т. Лебедев\*, Ю.В. Кульвелис\*, Гу. Төгök<sup>+</sup>, А.Е. Соколов\*, В.А. Трунов\*, В.В. Бахметьев, А.А. Котомин, С.А. Душенок, А.С. Козлов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

\* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>†</sup> Research Institute for Solid State Physics and Optics,  
POB-49, Konkoly-Thege ut. 29-33, Budapest, Hungary

(Получена 13 октября 2011 г. Принята к печати 31 октября 2011 г.)

Исследовано влияние предварительной обработки сульфида цинка различными методами на характеристики синтезированного люминофора ZnS : Cu,Cl с варьируемой концентрацией вводимого активатора (меди). В результате предварительной обработки ZnS ускоренными электронами и азотной плазмой наблюдается повышение яркости свечения синтезированного люминофора и смещение спектра люминесценции в длинноволновую область. Этот эффект связан с увеличением содержания активатора в матрице люминофора за счет образования в структуре сульфида цинка дополнительных дефектов на стадии обработки. В случае ударно-волновой обработки сульфида цинка генерация дефектов не компенсируется термической обработкой в процессе синтеза люминофора и положительный эффект увеличения яркости не достигается.

### 1. Введение

Люминофоры на основе сульфида цинка широко используются в современных средствах отображения информации, в частности в электролюминесцентных источниках света. Однако до сих пор актуальной задачей является повышение яркости их люминесценции.

В случае электролюминофоров для обеспечения эффективного преобразования электрической энергии в свет в качестве активатора в ZnS вводят медь. В электролюминофорах медь находится по крайней мере в двух состояниях: в виде преципитатов фазы Cu<sub>x</sub>S, обеспечивающих генерацию носителей заряда при возбуждении электролюминесценции внешним электрическим полем в гетеропереходах ZnS–Cu<sub>x</sub>S, а также в составе центров люминесценции, обеспечивающих излучательную рекомбинацию носителей (свечение синего цвета дают ассоциаты ⟨медь в узле цинка⟩ — ⟨медь в междоузлии⟩, а зеленое — ассоциаты ⟨медь в узле цинка⟩ — ⟨хлор в узле серы⟩) [1].

Увеличение яркости электролюминесценции достигается, например, путем увеличения концентрации активатора, что способствует увеличению концентрации центров свечения. Однако существует оптимальная концентрация, определяемая растворимостью активатора в сульфиде цинка, так как при сильном избытке меди формируется большое количество преципитатов сульфида меди, приводящее к снижению напряженности поля на отдельном гетеропереходе. Также это приводит к поглощению света, поскольку сульфид меди непрозрачен. Для увеличения растворимости меди в сульфиде цинка было предложено проводить различные предварительные обработки ZnS перед синтезом люминофора для создания в нем дополнительных дефектов. Это должно способство-

вать равномерному за счет диффузии распределению ионов меди и их встраиванию в решетку ZnS в процессе высокотемпературного синтеза люминофора. Тем самым это должно было приводить к повышению числа центров свечения. При этом предполагается, что созданные обработкой дефекты должны устраняться в процессе высокотемпературного отжига. Известны результаты по изучению обработки исходного, нелегированного, сульфида цинка ускоренными электронами,  $\gamma$ -квантами, плазмой и ударно-волновым воздействием перед синтезом люминофора с целью увеличения растворимости активатора [2–12]. В данной работе представлены результаты исследования влияния концентрации меди и некоторых видов обработки сульфида цинка на свойства синтезированных электролюминофоров состава ZnS : Cu,Cl.

### 2. Методика эксперимента

ZnS был модифицирован следующими способами: электронно-лучевая модификация, ударно-волновое воздействие на материал в медной ампуле сохранения, обработка в плазме азота. Для электронно-лучевого модифицирования использовалась установка на базе промышленного ускорителя электронов типа РТЭ-1В. Параметры обработки: энергия электронов 900 кэВ, доза 600 кГр, ток пучка 1 мА. Условия плазменной обработки: атмосфера азота, мощность 1500 Вт, время обработки 30 с.

Для обработки ударно-волновым воздействием (УВВ) образец ZnS был помещен в медную ампулу с толщиной стенки 3 мм, с встроенными верхней и нижней винтовыми крышками. Для смягчения воздействия медная ампула была помещена в стальную трубу с толщиной стенки 6 мм. Затем трубу обертывали снаружи листовым взрывчатым веществом, которое взрывали, после чего

<sup>†</sup> E-mail: ogurtsov@front.ru

ампулу распиливали, содержимое извлекали и просеивали через сито с ячейками 40 мкм.

Далее с исходным и обработанным сульфидом цинка были приготовлены шихты для синтеза люминофоров ZnS:Cu,Cl, содержащие различные концентрации меди. Синтез люминофоров проводили в корундовых тиглях под слоем активированного угля при температуре 950°C в течение 90 мин. На основе синтезированных люминофоров были изготовлены электролюминесцентные источники света переменного тока.

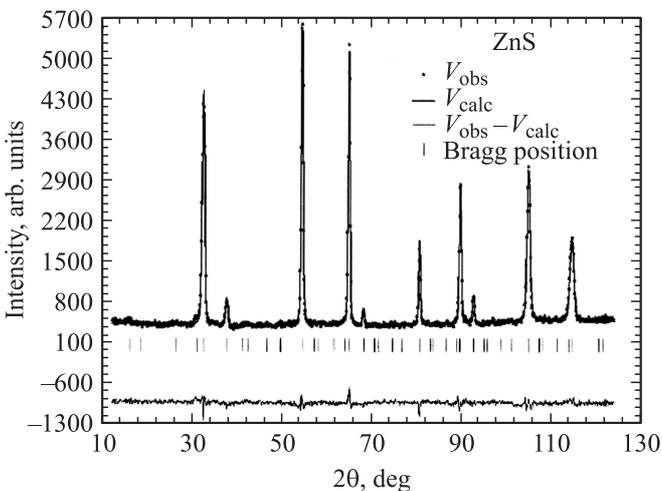
Исследования кристаллической структуры проводились на 48-детекторном суперпозиционном нейтронном дифрактометре, установленном на пучке № 9 реактора ВВР-М ПИЯФ РАН (длины волн  $\lambda_1 = 1.752 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 0.876 \text{ \AA}$ , отношение интенсивностей  $I(\lambda_2)/I(\lambda_1) = 0.003$ ). Обработка результатов проводилась методом Ритвельда и при помощи программного комплекса полнопрофильного анализа FullProfSuite [13].

Распределение активатора по объему люминофора исследовалось с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. Измерения малоуглового рассеяния нейтронов были выполнены на дифрактометре „Yellow submarine“ (Будапешт, RISSPO) при 20°C в диапазоне переданных импульсов  $q = 0.1 - 3 \text{ nm}^{-1}$  (длина волны  $\lambda = 0.578 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ ). Образцы (порошки) толщиной 2 мм имели величину трансмиссии для нейтронов, равную 98%. Интенсивности рассеяния нормировали на массу образцов.

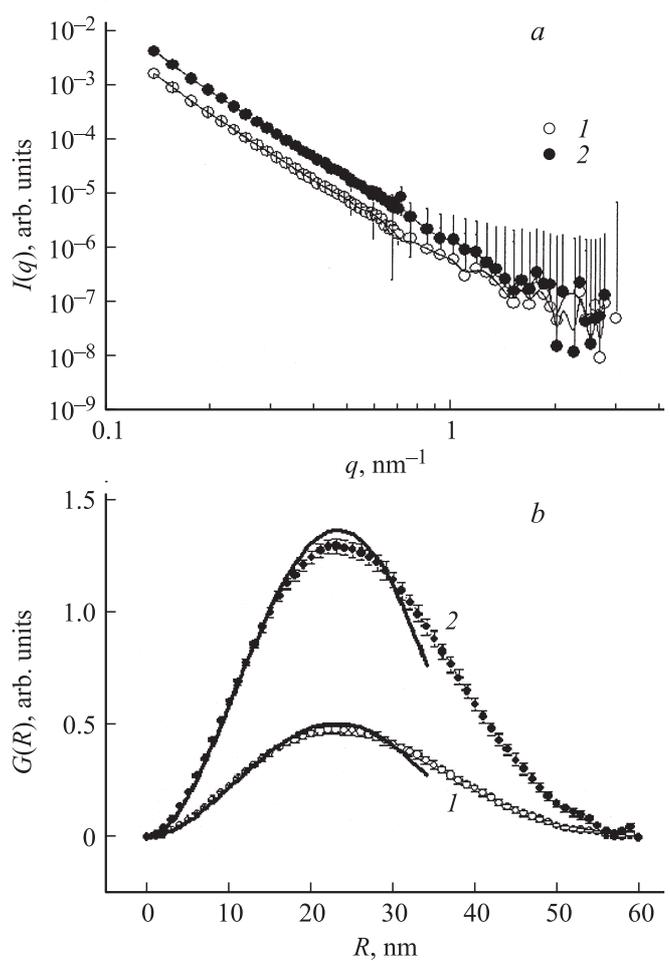
Яркость электро- и фотолюминесценции измерялась радиометром IL 1700. Спектры люминесценции измеряли спектрофлуориметром AvaSpec 3648 при комнатной температуре. Измерения спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре марки Specord M-200 в диапазоне длин волн 200–900 нм.

### 3. Экспериментальные результаты

На первом этапе исследовалась кристаллическая структура образцов люминофоров ZnS:Cu,Cl, полу-



**Рис. 1.** Нейтронограмма образца ZnS:Cu,Cl с массовой концентрацией меди в шихте 0.15%.  $V_{\text{obs}}$  — экспериментальные значения интенсивности,  $V_{\text{calc}}$  — расчет.



**Рис. 2.** Интенсивности рассеяния нейтронов в образцах ZnS:Cu,Cl (a) и корреляционные функции, восстановленные из данных рассеяния (b). Линии — функции аппроксимации. Массовая концентрация меди в шихте, %: 1 — 0.15, 2 — 0.5.

ченных с различной концентрацией меди в шихте (0.15 и 0.5% по массе) без всякой предварительной обработки сульфида цинка. Типичный измеренный дифракционный профиль и результаты обработки приведены на рис. 1. Согласно этим данным, образцы сформировались в кубической модификации ZnS (сфалерит, пространственная группа 216). Ширина пиков во всех случаях соответствует приборному разрешению, что свидетельствует об отсутствии значимых искажений решетки. Увеличение концентрации меди приводит к увеличению постоянной решетки синтезированных люминофоров с 5.4074 до 5.4079 Å, так как медь имеет больший ионный радиус, чем цинк (0.77 и 0.74 Å соответственно).

Кроме этого косвенного показателя, данным методом не было обнаружено ни замещение атомами меди узлов цинка, ни появление новых фаз, которые можно было бы связать с преципитатами. Следует отметить, что образование кластеров в другом бинарном соединении цинка было ранее зафиксировано авторами только при существенно большем содержании меди (5%) и использовании изотопного контрастирования [14,15].

Параметры аппроксимации данных функцией (1)

Образец	$A \cdot 10^3$ , произв. ед.	$R_S$ , нм
ZnS(0.15%Cu)	$3.32 \pm 0.03$	$22.0 \pm 0.1$
ZnS(0.5%Cu)	$8.89 \pm 0.05$	$22.1 \pm 0.1$

На рис. 2 приведены результаты по исследованию малоуглового рассеяния нейтронов (зависимости интенсивностей от переданного импульса  $I(q)$ ) для двух образцов люминофоров, синтезированных с использованием различных концентраций меди.

Анализ данных с помощью пакета ATSAS [16] позволил восстановить корреляционные функции  $G(R) = R^2\gamma(R)$  для образцов, где  $\gamma(R)$  по смыслу представляет собой Фурье-образ функции  $I(q)$  (рис. 2). В первом приближении спектральные максимумы на рис. 2 описываются корреляционными функциями для однородных сферических частиц с радиусом  $R_S$  [17],

$$G_S(R) = AR^2[1 - (3/4)(R/R_S) + (1/16)(R/R_S)^3], \quad (1)$$

где коэффициент  $A \propto (\Delta K)^2 \phi V_P$ , т.е. пропорционален квадрату фактора контраста  $\Delta K$  для частицы в среде ZnS, объемной доле частиц  $\phi$  и объему отдельной частицы  $V_P = (4\pi/3)R_S^3$ . В таблице приведены параметры функций  $G_S(R)$  для обоих образцов.

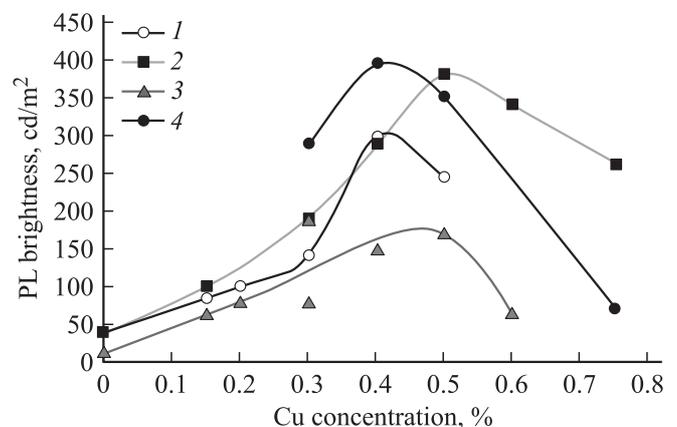
В обеих системах наблюдаются частицы практически одинакового размера  $R_S = 22$  нм. Естественно предположить, что они представляют собой преципитаты сульфида меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Для них в среде ZnS существует достаточно высокий контраст  $\Delta K = K_{\text{Cu}_2\text{S}} - K_{\text{ZnS}} = 1.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , где  $K_{\text{Cu}_2\text{S}} = 4.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  — плотность длины когерентного рассеяния для вещества  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $K_{\text{ZnS}} = 2.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  — аналогичная величина для ZnS. Предполагая одинаковую величину контраста и одинаковые объемы отдельных частиц, можно оценить отношение объемных концентраций кластеров как  $\phi_2/\phi_1 \approx 2.7$ , что в пределах 20% соответствует отношению массовых концентраций меди в шихте  $c_2/c_1 \approx 3.3$ . Меньшее значение отношения объемных концентраций кластеров  $\phi_2/\phi_1$  по сравнению с отношением  $c_2/c_1$  объясняется тем, что при высоких концентрациях меди в шихте только ее часть внедряется в решетку ZnS в процессе синтеза, а избыток выделяется на поверхности и удаляется отмывкой.

Интересен тот факт, что увеличение концентрации меди в шихте с 0.15 до 0.5% по массе никак не повлияло на размер кластеров сульфида меди в синтезированных люминофорах, т.е. определяющим является не концентрационный фактор (степень пересыщения), а кинетический, т.е. время высокотемпературной обработки, которое в обоих случаях одинаково (1.5 ч). Насколько известно авторам, результаты по измерению количества и размеров преципитатов сульфида меди в данной системе получены впервые.

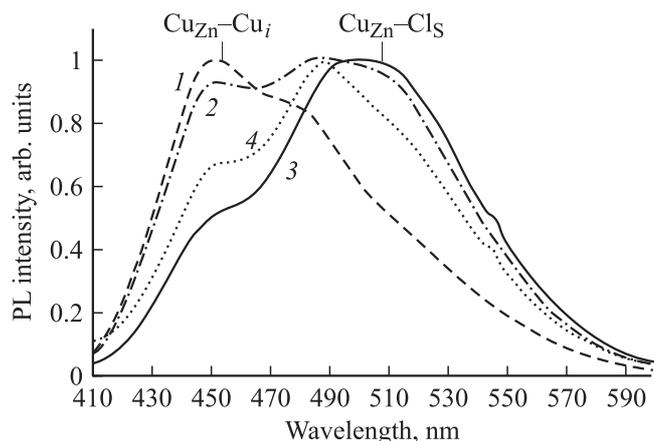
Исследования кристаллической структуры образцов, полученных из образцов ZnS, предварительно обработанных ускоренными электронами и взрывом (содержание меди в шихте 0.5%), были проведены на нейтронном дифрактометре ПИЯФ. Предварительная обработка ZnS ускоренными электронами не приводит к изменениям дифракционного профиля получаемого люминофора и величин его параметров, т.е. практически не наблюдается остаточных дефектов кристаллической решетки, которые обуславливают возникновение напряжений и разупорядоченных областей в кристаллической решетке.

В случае предварительной обработки ZnS ударно-волновым воздействием происходит некоторое разупорядочение кристаллической структуры люминофора, о чем можно судить по слабому искажению формы дифракционных пиков (ширина которых тем не менее по-прежнему не превосходит приборную) и увеличению постоянной решетки по сравнению с образцами, полученными из ZnS без обработки (до  $5.4089 \text{ \AA}$ ). Таким образом, в случае ударно-волнового воздействия, несмотря на его ослабление за счет использования стальной экранирующей трубки, формируемые дефекты не устраняются полностью в процессе термической обработки, что приводит к увеличению числа безызлучательных центров рекомбинации носителей и снижению яркости люминесценции, как следует из рис. 3.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости яркости люминесценции для различных серий образцов. Как говорилось выше, с ростом концентрации активатора яркость растет до некоторого предела, обусловленного растворимостью меди в сульфиде цинка. Использование сравнительно мягких воздействий на ZnS (ускоренные электроны, плазма) перед синтезом люминофора приводит к смещению максимума концентрационных зависимостей вправо и увеличению яркости свечения на треть за счет того, что обработка способствует формированию дефектов в кристаллической структуре



**Рис. 3.** Яркость фотолюминесценции люминофоров ZnS:Cu,Cl с различной предварительной обработкой ZnS: 1 — без обработки, 2 — облучение электронами, 3 — ударно-волновое воздействие, 4 — обработка в плазме азота.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции люминофоров ZnS:Cu,Cl (0.3%Cu) с различной предварительной обработкой ZnS: 1 — без обработки, 2 — облучение электронами, 3 — ударно-волновое воздействие, 4 — обработка в плазме азота.

сульфида цинка, способствующих проникновению в него и более равномерному распределению активатора на стадии высокотемпературной обработки. Это подтверждается данными спектроскопии.

Тот факт, что предварительная обработка сульфида цинка приводит к образованию дефектов структуры, косвенно подтверждается спектрами диффузного отражения исходного и обработанного в плазме ZnS. После обработки в азотной плазме сульфид цинка потемнел в видимой области (10–15%), а ширина запрещенной зоны не изменилась. Это потемнение, вероятно, объясняется выделением фазы Zn<sup>0</sup> на поверхности ZnS, что подтверждает гипотезу о формировании вакансий. По данным рентгеноструктурного анализа, в результате обработки несколько уменьшается значение постоянной решетки сульфида цинка, что также может служить свидетельством образования вакансий цинка и серы.

Как свидетельствуют спектры люминесценции (рис. 4), обработка ZnS приводит к уменьшению относительного количества центров свечения с максимумом при 450 нм, связанных с ассоциатами ионов меди Cu<sub>Zn</sub>-Cu<sub>i</sub>, и увеличению количества ассоциатов Cu<sub>Zn</sub>-Cl<sub>s</sub>, дающих полосу свечения с максимумом около 520 нм, т.е. количество равномерно распределенного активатора возрастает, причем тем в большей степени, чем выше энергия воздействия на ZnS. В случае ударно-волновой обработки ZnS зависимость яркости люминесценции от содержания активатора также смещается вправо (рис. 3) и спектр изменяется аналогично спектрам остальных образцов, полученных из обработанного ZnS (рис. 4). Однако величина яркости свечения не только не растет, но даже уменьшается вследствие обсужденного выше разупорядочения кристаллической структуры получаемого люминофора. Вероятно, ударно-волновое воздействие также потен-

циально может дать положительный эффект, но для этого необходимо снизить интенсивность воздействия.

#### 4. Заключение

Методом малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что при введении до 0.5% по массе меди в шихту для синтеза люминофора ZnS:Cu,Cl концентрация преципитатов меди в готовых образцах увеличивается линейно, при этом их размер не меняется и составляет ~ 22 нм.

Показано, что предварительная обработка сульфида цинка облучением его электронами или в плазме приводит к увеличению яркости свечения синтезированного люминофора и длинноволновому смещению спектра люминесценции за счет более равномерного распределения активатора в матрице люминофора. Этот эффект достигается за счет образования в структуре сульфида цинка дополнительных дефектов на стадии обработки, что повышает диффузию и встраивание активатора и соактиватора в его структуру на высокотемпературной стадии синтеза люминофора. В случае ударно-волновой обработки сульфида цинка генерация дефектов не компенсируется термической обработкой в процессе синтеза люминофора и положительный эффект увеличения яркости не достигается. Вероятно, в этом случае требуется снизить интенсивность воздействия.

#### Список литературы

- [1] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов. *Неорганические люминофоры* (Л., Химия, 1975).
- [2] М.М. Sychov, V.V. Bakhmetiev, E.V. Komarov, S.V. Mjakin, V.G. Korsakov, O.V. Solovyova, A.I. Kuznetsov. *Proc. ADT-04* (Minsk, Belarus, 2004) p. 151.
- [3] С.С. Бацанов, А.И. Лапшин. *Физика горения и взрыва*, **3**, 441 (1967).
- [4] А.И. Лапшин, Т.П. Лазаренко, С.С. Бацанов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **14**, 1020 (1971).
- [5] А.И. Лапшин, В.В. Курникова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **28** (1), 95 (1978).
- [6] I. Kenji, H. Tomoaki, S. Ikuo, T. Katsuhiko. *Patent Japan* 2002-153747.
- [7] С. Takashi, Y. Takashi, N. Minoru. *Patent Japan* 63-243205.
- [8] U. Tadashi, Y. Seikoh, K. Jiro, H. Yoshisada. *Patent US* 20070080327.
- [9] U. Tadashi, Y. Seikoh, K. Jiro, H. Yoshisada. *Eur. Union Patent* WO2007043676.
- [10] К.А. Огурцов, М.М. Сычев, А.А. Ерузин, В.В. Бахметьев, И.Б. Гавриленко, Е.А. Соснов. *Неорг. матер.*, **46**, 1290 (2010).
- [11] М.М. Sychov, V.V. Bakhmetiev, E.V. Komarov, S.V. Mjakin, I.V. Vasilieva, Y. Nakanishi, V.N. Korobko, A.I. Kuznetsov. *J. SID*, **13** (4), 269 (2005).
- [12] М.М. Sychov. *Proc. 15th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence* (St. Petersburg, Russia, 2010) p. 49.

- [13] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B: Condens. Matter*, **192**, 55 (1993).
- [14] В.А. Трунов, А.Е. Соколов, В.Т. Лебедев, О.П. Смирнов, А.И. Курбаков, И.К. Ван ден Хойвел, Э. Батырев, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова, Д. Торок. *ФТТ*, **48**, 1222 (2006).
- [15] В.А. Трунов, В.Т. Лебедев, А.Е. Соколов, Ю.С. Грушко, Д. Торок, И.К. Ван ден Хойвел, Э. Батырев, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова. *Кристаллография*, **52**, 496 (2007).
- [16] D.I Svergun. *J. Appl. Cryst.*, **25**, 4905 (1992).
- [17] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (М., Наука, 1986).

Редактор Л.В. Шаронова

### **Effect of copper concentration and pre-treatment of ZnS on the characteristics of synthesized ZnS : Cu,Cl electroluminescent phosphors**

*M.M. Sychov, K.A. Ogurtsov, V.T. Lebedev\* ,  
Y. Kulvelis\* , Gy. Török<sup>+</sup>, A.E. Sokolov\* ,  
V.A. Trunov\* , V.V Bakhmetyev, A.A. Kotomin,  
S.A. Dushenok, A.C. Kozlov*

St. Petersburg State Institute of Technology  
(Technical University),

190013 St. Petersburg, Russia

\* B.P. Konstantinov Petersburg

Nuclear Physics Institute,

Russian Academy of Sciences,

188300 Gatchina, Leningrad Region, Russia

<sup>+</sup> Research Institute for Solid State Physics and Optics,  
POB-49, Konkoly-Thege ut. 29-33, Budapest, Hungary

**Abstract** The influence of pre-treatment of zinc sulfide by different methods on the characteristics of synthesized ZnS : Cu,Cl phosphors with varying concentrations of activator (copper) have been investigated. Pre-treatment of ZnS by accelerated electrons and nitrogen plasma before phosphor synthesis resulted in increase of brightness and the shift of the luminescence spectrum at longer wavelengths. This effect was associated with increase in content of the activator in the phosphor matrix due to the formation in the structure of zinc sulfide additional defects at the processing stage. In the case of zinc sulfide pre-treatment with shock-wave, generation of defects is not compensated by heat treatment during the synthesis of the phosphor and the positive effects of increasing the brightness is not achieved.