

УДК 535.373.1, 546.47

Сергій Козицький¹, Юрій Бачеріков².

¹Одеська національна морська академія
м. Одеса, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
м. Київ, Україна

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnS:Cu, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ САМОПОШИРЮВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

Люмінофори на основі сульфиду цинку, активованого міддю, широко використовуються як одні з найефективніших в зелено-блакитній області спектра, і технологія їх отримання досить добре розроблена. Однак, структура центрів люмінесценції, що включають іони Cu, в ряді випадків до цих пір не з'ясована. До теперішнього часу в багатьох аспектах досить детально вивчена природа так званих синіх (В-смуги з $\lambda_{\max} \sim 455$ нм) і зелених центрів (G-смуги з $\lambda_{\max} \sim 503$ нм) люмінесценції обумовлених Cu в ZnS. Встановлено, що центром, відповідальним за появу G-Cu смуги, є ізолюваний іон міді, що заміщає іон цинку в решітці ZnS. Синє світіння пов'язують з утворенням зародків фази Cu₂S - асоціатів типу CuZn-CuZn. Формування більш складних утворень в ZnS за участю Cu, таких як кластери міді або наночастинки, що впливають на ефективність люмінесценції, в літературі практично не розглядалося через труднощі, які пов'язані з виявленням та ідентифікацією таких об'єктів у матеріалі.

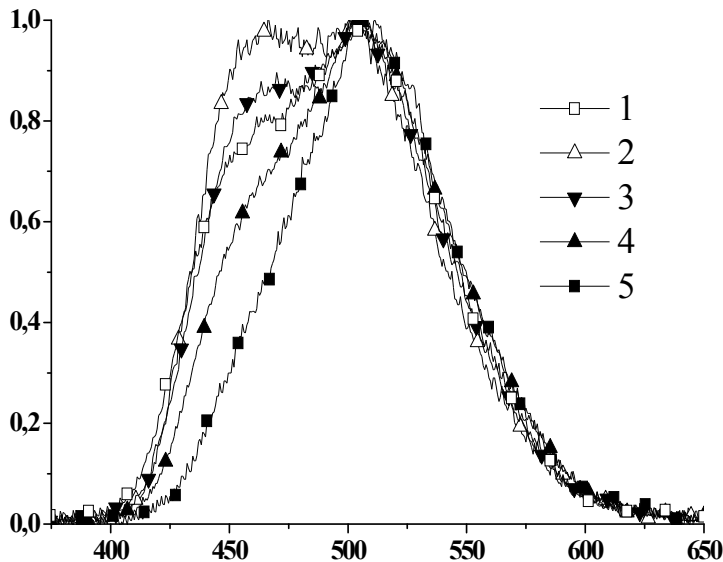


Рисунок 1 - Спектри ФЛ сульфиду цинку, легированного міддю з концентрацією Cu: 1 – 0,1 ваг.%; 2 – 0,2 ваг.%; 3 – 0,3 ваг.%; 4 – 0,6 ваг.%; 5 – 2 ваг.%.

В результаті, прояв у спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) ZnS:Cu смуг, які пов'язують з іонами Cu, сильно залежить від умов синтезу, що впливають на формування структури активних центрів. Метою цієї роботи є вивчення впливу концентрації легуючих домішок Cu на характеристики ФЛ зразків ZnS, отриманих методом високотемпературного синтезу (СВС). Процеси формування фаз за участю Cu в сульфіді цинку вивчені шляхом детального порівняльного аналізу спектральних характеристик ФЛ та ЕПР

Для досліджень була синтезована серія люмінофорів на основі сульфиду цинку, легованого міддю. За рахунок нерівноважності

процесу СВС вдається вводити домішки, концентрація яких значно перевищує рівноважну. Концентрація Cu в серії змінювалася від 0,1 до 2 ваг.%; Вихідні порошкові матеріали Zn і S бралися у стехіометричному співвідношенні.

Спектри ФЛ реєструвалися на установці КСВУ-23 при $T=300$ К, збудження ФЛ здійснювалося випромінюванням азотного лазера ЛГМ-21 ($\lambda=337,1$ нм). На рис. 1 представлені спектри ФЛ синтезованих люмінофорів ZnS:Cu з різним вмістом міді. Як видно з рисунка, спектри ФЛ являють собою складну широку смугу в синьо-зеленій області, що складається з декількох індивідуальних смуг. Зміна співвідношення хлориду міді до сірки і цинку в процесі синтезу призводить до перерозподілу інтенсивностей між ними (див. рис. 1). Для зразків з концентрацією міді $0 < N_{Cu} < 2$ ваг.% спектри ФЛ складаються з домінуючою смуги з максимумом $\lambda_{max}=505$ нм і крила в короткохвильовій частині спектру, обумовленого смугою з $\lambda_{max}=460$ нм, відносна інтенсивність якої змінюється в залежності від N_{Cu} (рис. 1, криві 1,4,5). При $N_{Cu}=0$ і 2 ваг.% спектри зразків складаються практично з єдиної смуги з максимумами $\lambda_{max}=505$ нм та $\lambda_{max}=460$ нм, відповідно (рис. 1, криві 1, 5). При $N_{Cu}=0,2$ ваг.% (рис. 1, крива 3) смуги $\lambda_{max}=505$ і 460 нм складових спектр ФЛ, візуально мають рівну інтенсивність.

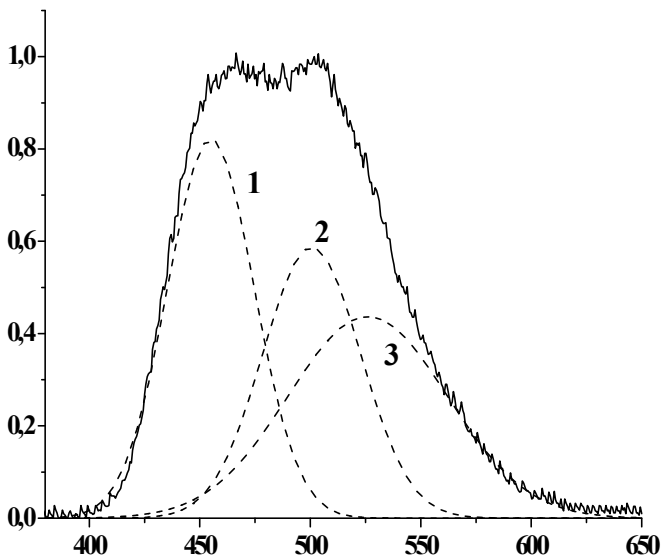


Рисунок 2 - Розкладання на складові спектру ФЛ ZnS, легованого міддю с концентрацією 0,2 %.

При аналізі серії спектрів ФЛ, представлених на рис. 1, була використувана процедура розкладання спектрів на індивідуальні смуги, запропонована в методі Аленцева-Фока. Аналіз цих спектрів дозволив виділити три її складові - це смуги з $\lambda_{max} \sim 455, 503$ і 525 нм. В якості прикладу на рис. 2 надане таке розкладання спектра ФЛ зразка з концентрацією 0,2 ваг.%.

Як видно з рис. 1, для всіх зразків, для яких $N_{Cu} > 0,2$ ваг.%, довго-хвильове крило спектрів ФЛ аж до максимуму спектра збігаються. Це вказує на те, що зміна співвідношення інтенсивності смуг, складових даних спектрів, відбувається внаслідок лише зміни

відносній інтенсивності смуги, яка формує короткохвильову частину спектра, тобто зміни інтенсивності В-смуги відносно G-смуги. Як буде показано нижче, зміна відносній інтенсивності В-смуги залежно від N_{Cu} має нелінійний характер і добре корелює з даними ЕПР.

На рис. 3 (крива 1) показана залежність інтегральної інтенсивності спектру ЕПР від змісту введеної міді при $T=300$ К, а також (крива 2) співвідношення інтенсивностей компонент В- і G-смуг фотолюмінесценції в

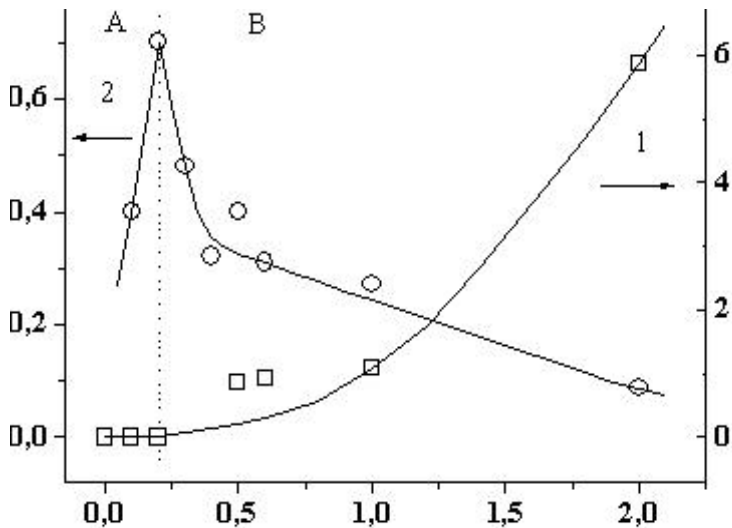


Рисунок 3 - Залежність інтенсивності ЕПР та відношення інтенсивності смуг ФЛ від концентрації міді

інтенсивностей компонент (I_B/I_G) ФЛ починає падати з ростом N_{Cu} (область В на рис. 3), головним чином, за рахунок зменшення відносного внеску I_B . Одночасно з'являється і швидко наростає з ростом N_{Cu} сигнал ЕПР. З врахуванням порогового характеру його виникнення можна вважати, що природа спектра ЕПР обумовлена суттєвою кластеризацією іонів міді, яка реалізується в процесі синтезу при перевищенні певного значення концентрації введеної міді. Основну роль тут відіграє метод синтезу зразків.

Таким чином, на підставі вище наведених даних можна зробити висновок, що зміні концентрації введеної Cu при отриманні методом СВС ZnS:Cu, певна частина атомів міді крім формування випромінювальних центрів включають Cu^{2+} і Cu^+ , типу фази Cu_2S і CuS , бере участь у формуванні більш складних утворень. При $N_{Cu} > 0,3$ ваг.% Відбувається кластеризація іонів міді з утворенням комплексів, до складу яких входить велика кількість іонів міді. Останній процес має пороговий характер і проявляється як поява суперпарамагнітної підсистеми в досліджуваних матеріалах, експериментальним підтвердженням чого служить поява аномального сигналу ЕПР. Прояв магнітних властивостей наночастинок елементів немагнітних матеріалів Au, Ag і Cu ($d \sim 2-3$ нм) спостерігали [3] недавно та інтерпретували у зв'язку з фундаментальними питаннями магнетизму.

1. С.В. Козицький, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук, Фізика і хімія твердого тіла **4**, 749 (2003).
2. Yu.Yu. Bacherikov, I.P. Vorona, A.A. Konchits, S.V. Optasyuk, S.V. Kozytskyi, K.D. Kardashev, Functional Materials **17**, 1 (2010).
3. José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, Teofilo Rojo, Nano Lett., **8**, 661 (2008).

залежності від N_{Cu} . Видно, що є принципова відмінність в поведінці системи ZnS:Cu при низьких і високих значеннях N_{Cu} . При малих N_{Cu} (область А на рис. 3) величина (I_B/I_G) ФЛ зростає з ростом N_{Cu} і досягає максимуму при $N_{Cu} \approx 0,2$ ваг.%. Це зростання відбувається, головним чином, за рахунок збільшення відносного числа центрів випромінювання, відповідальних за В-смугу.

При подальшому підвищенні N_{Cu} ситуація різко змінюється. Відношення ін-