

НАУКОВА РОБОТА

для проведення II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових
робіт в галузі «Фізика та астрономія»

за напрямом «Фізика напівпровідників і діелектриків»

на тему:

**ФОТОЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZnS**

Шифр «ZSI-NV»

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	3
ВСТУП	4
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.	6
1.1 Структура та властивості сульфиду цинку	6
1.2 Метод високотемпературного синтезу, що самопоширюється	9
2 МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА	12
2.1 Матеріали	12
2.2 Експериментальна установка	12
2.2.1 Пристрій для експрес-аналізу матеріалів.	15
2.2.2 Принцип роботи установки	16
2.3 Автоматизація установки	17
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	18
3.1 Фотоємність	18
3.2 Фотолюмінісценція	20
3.3 Порівняльний аналіз СЗЛ та спектрів фотопровідності.	25
ВИСНОВКИ.	29
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	30

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

Скорочення:

атм - атмосферний (тиск)

КСОУ - Комплекс Спектральний Обчислювальний Універсальний

МДР – монохроматор з дифракційною решіткою

СА – самоактивований

СВС – високотемпературний синтез, що самопоширюється

СЗЛ – спектр збудження люмінесценції

ФЛ – фотолюмінесценція

Латинські символи:

T – температура

t – час

Грецькі символи:

η – частка перетворення

λ – довжина хвилі

Φ – частота елементарних зіткнень

ВСТУП

Напівпровідникові матеріали типу A^2B^6 представляють значний інтерес для дослідників в зв'язку з широкими можливостями їх практичного застосування в якості випромінюючих структур, фотоприймачів, п'єзоелектричних перетворювачів, газових сенсорів, варисторів, оптоелектронних функціональних елементів, тощо. Особливе місце серед таких з'єднань займає сульфід цинку ZnS. Цей матеріал має високу радіаційну, хімічну та термічну стійкість, значну ширину забороненої зони (3.2 – 3.7 eV) [1], широке застосування в промисловості та техніці.

Легування ZnS різними домішками дозволяє керувати спектром випромінювання отриманого матеріалу, що використовується для виробництва люмінісцентних ламп, дисплеїв на квантових точках, як елемент електропристроїв та в оптиці [2].

Напівпровідникові матеріали використовуються в сонячній енергетиці для безпосереднього перетворення сонячної енергії в електроенергію, завдяки фотоелектричним ефектам. Напівпровідникові сонячні енергосистеми мають гарні характеристики та перспективи, як нетрадиційні джерела виробництва електроенергії. Завдяки своїм характеристикам, ZnS є потенційним кандидатом для заміни токсичних сполук CdS в сонячних елементах у якості буферного шару [3]. Важливою характеристикою напівпровідників є фотопровідність, котра показує, за якої довжини хвилі падаючого випромінювання у напівпровідникового матеріалу з'являються носії, що приймають участь в переносі струму. Для визначення фотопровідності матеріалу можна використовувати метод що базується на фотоємнісних вимірах, котрий виключає необхідність безпосереднього втручання в досліджуваний зразок. Спектр фотопровідності надає можливість аналізу характеристик матеріалів, таких як домішки, дефекти, ширина забороненої зони, тощо.

Метою роботи є вимірювання та дослідження спектрів фотопровідності

високодисперсного ZnS:Mn та проведення їх порівняльного аналізу зі спектрами збудження люмінесценції.

Для досягнення мети були поставлені такі задачі:

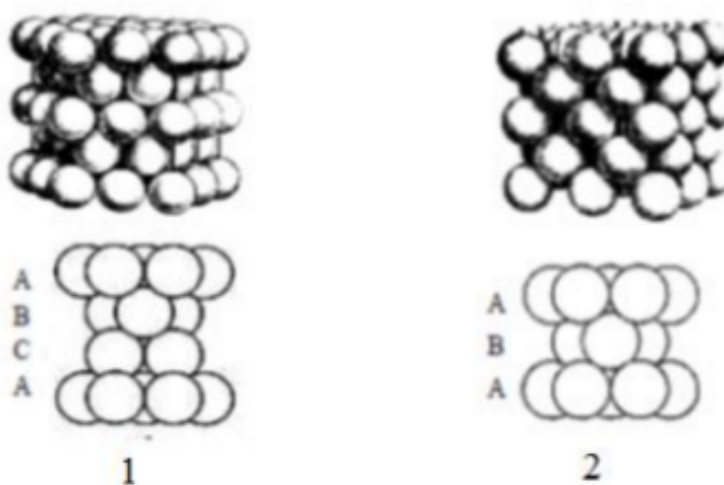
1. вивчити структурні та електрофізичні особливості ZnS;
2. ознайомитись з будовою та принципом роботи експериментальної установки для визначення фотоємнісних характеристик;
3. виконати автоматизацію установки;
4. підготувати зразки порошоків високодисперсного ZnS:Mn;
5. виміряти та проаналізувати фотоємнісні характеристики підготовлених зразків. Отримати спектри фотопровідності та провести їх порівняльний аналіз зі спектрами збудження люмінесценції.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Структура та властивості сульфїду цинку

Сульфїд цинку ZnS вiдноситься до напiвпровiдникiв типу A^2B^6 . Має велику ширину забороненої зони, високу випромiнювальну здатність, завдяки чому він широко використовується при виготовленні люмінофорів з різними властивостями свiчення – з часом затухання від долей мілісекунд до годин.

Стехіометричному складу ZnS вiдповiдає 67,06 мол.% Zn та 32,94 мол.% S. У природних кристалах ZnS переважають форми $\{110\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{100\}$ та $\{311\}$ [4]. Сульфїд цинку в природі існує в двох модифікаціях: сфалерит та вюрцит. Структура ґратки сфалериту є кубічною, а вюрциту - гексагональною (рис. 1.1) [5, 6].



1 – сфалерит, 2 – вюрцит

Рисунок 1.1 – Модифікації сульфїду цинку [7]

З точки зору уявлень про щільне пакування атомів, кубічна структура може бути представлена трьохшаровою, а гексагональна – двошаровою послідовностями. Обидві модифікації мають дуже близькі внутрішню та вільну енергії.

Низькотемпературна модифікація (сфалерит) стабільна при температурі нижчій за 1070 К, атоми цинку розташовані по вузлам гранецентрованої кубічної ґратки, а атоми сірки утворюють подібну ґратку (рис. 1.1.1.). Координаційне число атомів цинку дорівнює чотирьом і кожен атом сірки оточений чотирма атомами цинку. Просторова група – F43m.

Вюрцит є високотемпературною модифікацією і стабільний у діапазоні температур 1345 – 2093 К. Атоми сірки займають положення, яке відповідають гексагональному щільному пакуванню (рис. 1.1.2.), координаційні числа цинку та сірки такі ж, як і в сфалериту. Просторова група – R6mc.

Фазова діаграма, на якій зображені температурні інтервали існування модифікацій, зображена на (рис. 1.2). З діаграми видно, що формування β -ZnS відбувається при температурах вище 1230 – 1290 К, при нижчих температурах сульфід цинку кристалізується в модифікації α -ZnS (сфалерит). Внаслідок того, що відношення S до Zn у α -ZnS більше, ніж у β -ZnS, температура зворотного переходу лежить у межах 1280 ± 50 К.

В літературі цей перехід трактують по-різному: чи поява дефектів зумовлює структурні перетворення, чи перехід зумовлює появу дефектів, ряд авторів [8, 9] пояснює його на основі дислокацій.

Автори деяких робіт [10, 11] роблять висновок про те, що перетворення сфалерит-вюрцит мають мартенситний тип перетворень. З накопиченням деформацій мартенситний перехід не потребує термічної активації та відбувається в певному діапазоні температур. Такі перетворення в ZnS при легуванні чи відхиленні від стехіометрії спричинені спрямованими деформаціями в структурі кубічної модифікації. При накопиченні певного ступеня деформацій мартенситний перехід призводить до утворення вюрцитної структури [7].

Найбільш характерним типом структурних дефектів є дефекти пакування, які порівняно з іншими напівпровідниковими сполуками мають доволі малу енергію утворення – менше 6 мДж/м².

Внаслідок дії атмосфери, здатності ZnS до окиснення та необхідності

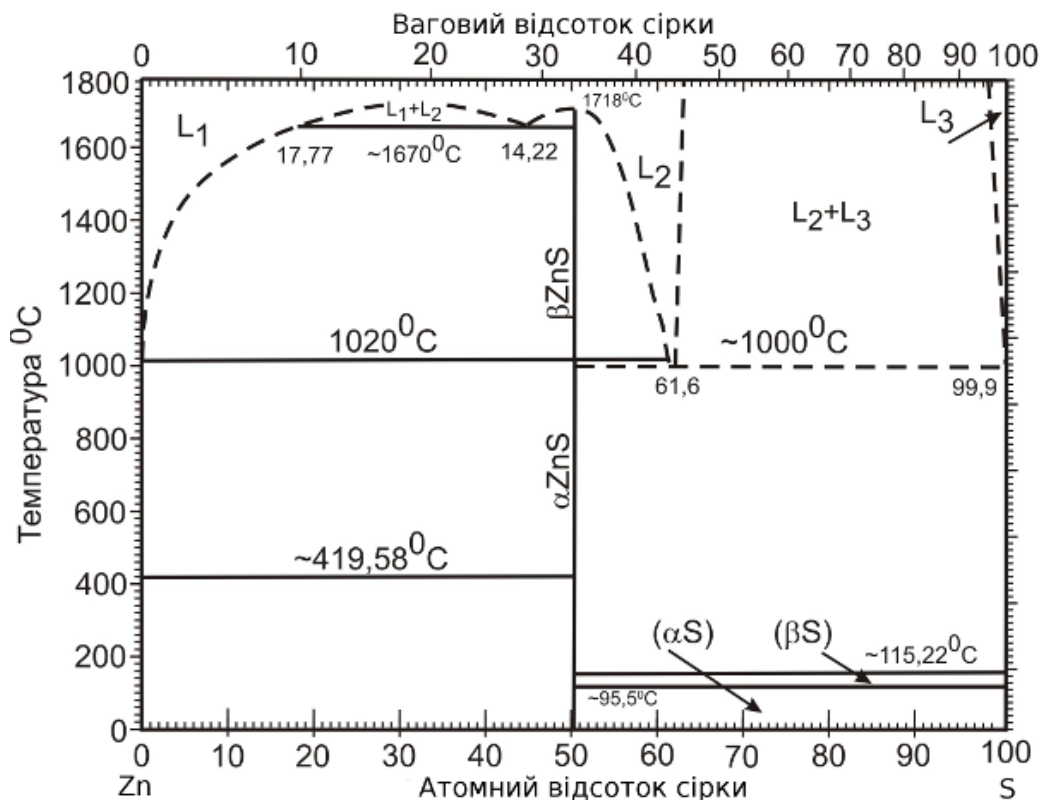


Рисунок 1.2 — Фазова діаграма станів ZnS [7]

компенсації спотворень, внесених домішками та власними дефектами структури, в кристалічній ґратці сульфід цинку завжди міститься кисень. Виділення ZnO-S та твердий розчин ZnS-O є основними формами присутності кисню. Ефективний радіус кисню менший, ніж сірки, що призводить до зменшення кристалічної ґратки.

Розчинність кисню для сфалериту полегшує утворення дефектів пакування, що зумовлює його перехід у вюрцитну модифікацію. У вюрциті ж кількість дефектів пакування навпаки зменшується при легуванні киснем [7].

По типу хімічного зв'язку ZnS відноситься до сполук зі змішаним іонно-ковалентним зв'язком. Оцінка частки іонного зв'язку по електронній спорідненості елементів [12], дає для ZnS значення $\sim 30\%$. В роботі [13] отримано значення $\sim 40\%$. Тобто ковалентний зв'язок переважає. Враховуючи це, в ZnS активаторами можуть бути різноманітні домішки, включаючи як аніони, так і катіони. В роботі [14] вказаний 21 елемент, що виступає активатором ZnS.

1.2 Метод високотемпературного синтезу, що самопоширюється

ZnS має високу розчинність в перегрітих водних розчинах, йому притаманна конгруентність плавлення, висока пружність продуктів дисоціації. Тому можливо використовувати методи отримання ZnS такі як: [5]

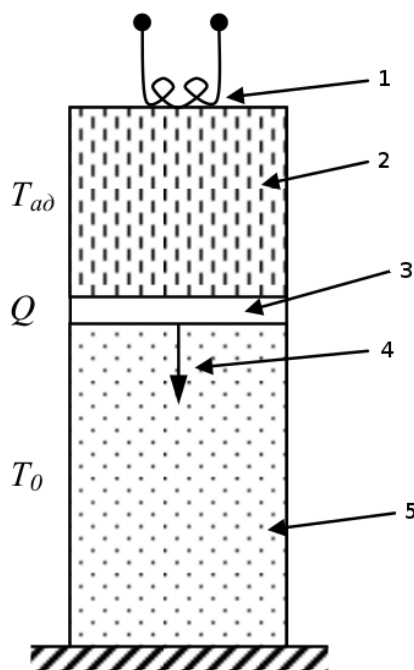
- з газової фази
- з водних розчинів
- зі стопу
- в гелях та в розчинах в стопах солей
- промисловий метод одержання сульфїду цинку
- метод високотемпературного синтезу, що самопоширюється

В даній роботі використовувався метод високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Даний метод дешевший, швидкий, дозволяє отримувати як порошки так і монокристали, легко вводити легуючі домішки в процесі синтезу.

Високотемпературний синтез, що самопоширюється – технологічний процес отримання матеріалів, оснований на проведенні екзотермічної хімічної реакції взаємодії вихідних реагентів в формі горіння - сильноекзотермічна реакція взаємодії порошкоподібних реагентів між собою чи порошкоподібних реагентів з рідкими чи газоподібними реагентами, з утворенням твердих хімічних сполук [15].

Для проведення синтезу ZnS готують суміш порошків, котрі запалюють розпеченою вольфрамовою спіраллю. В місці запалювання під дією високої температури починається реакція взаємодії між порошками цинку та сірки з утворенням сульфїду цинку. При цьому виділяється велика кількість тепла. Розкалений продукт прогрїває та запалює сусідні шари суміші порошків, в яких також ініціалізується реакція взаємодії. Таким чином розкалена вольфрамова спіраль уже не потрібна, і реакція починає самопоширюватись. За

фронтом горіння залишається розкалений продукт ZnS , який поступово охолоджується. Після охолодження ми отримуємо спечену масу сульфїду цинку. Схема процесу зображена на (рис. 1.3)



- 1 - запалююча спіраль, 2 - гарячий продукт горіння ZnS ,
 3 - фронт горіння, 4 - напрямок горіння,
 5 - холодні порошкові реагенти $Zn+S$.

Рисунок 1.3 — Схема процесу СВС

Синтез проводиться в реакторах, котрі надають змогу керувати умовами протікання реакції, такими як температура ініціації, тиск, газовий склад середовища і т.д.

СВС – технологія має цілий ряд характерних особливостей, що відрізняють її від традиційних способів одержання неорганічних матеріалів, таких як сильний саморозігрів реакційної маси в результаті хімічних реакцій, що дозволяє проводити синтез і формування матеріалів при температурах $800 - 4500^{\circ}C$ тільки за рахунок внутрішніх ресурсів системи, не прибїгаючи до зовнішнього нагрівання; високі швидкості протікання процесів (до $0,15$ м/с); більша повно-

та перетворення реагентів у кінцеві продукти та випар легколетючих домішок, обумовлений високими температурами взаємодії реагентів.

Завдяки методу СВС можна отримувати високодиспергований ZnS різного розміру: мікрочастинки, мезочастинки та розміру квантових точок.

2 МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

2.1 Матеріали

Матеріалами для перевірки фотоємнісних характеристик були високо-дисперсні порошки ZnS:Mn, отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється (ZnS:Mn – CBC). Було використано три склади порошків:

- стехіометричне співвідношення
- надлишок сірки S
- надлишок цинку Zn

Легуючою домішкою був марганець Mn. ZnS:Mn було одержано при температурах які забезпечують процес взаємодії сірки та цинку. Концентрація легуючої домішки Mn ~ 1.0 ваг. % вважається оптимальним значенням для ZnS. При перевищенні концентрації можливе випадіння марганцю в окремі кластери.

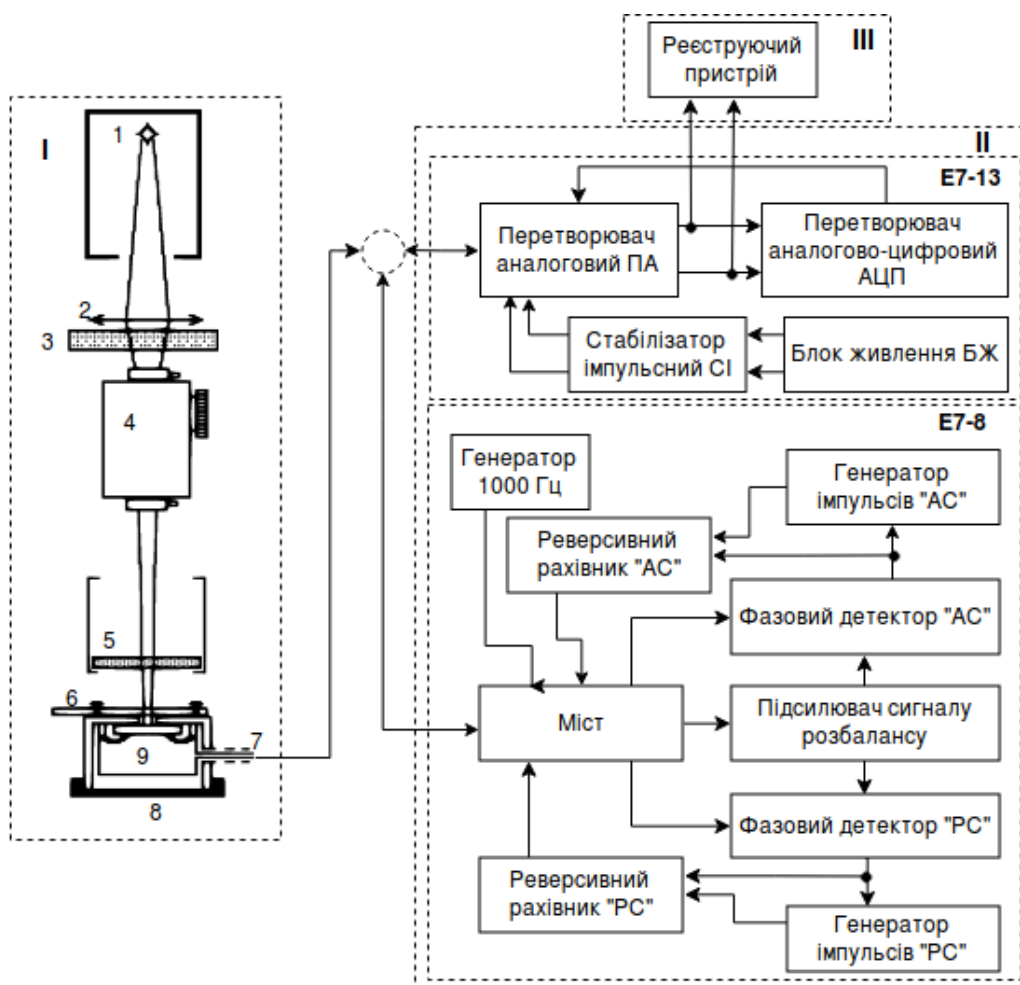
2.2 Експериментальна установка

Експериментальна установка для проведення фотоємнісних вимірів дозволяє:

- 1) Проводити досліди великої кількості зразків при однакових умовах за малий проміжок часу.
- 2) Проводити виміри та реєстрацію залежностей ємностей, тангенса кута діелектричних втрат та провідності від інтенсивності падаючого на зразок випромінювання.
- 3) Проводити реєстрацію релаксації ємнісних характеристик та діелектричних втрат, після знаття падаючого випромінювання, за визначений про-

міжок часу.

- 4) Проводити виміри залежності ємнісних характеристик від частоти струму.



I) Оптичний блок: 1 - джерело випромінювання, 2 - фокусуєча лінза, 3 - фільтр інфрачервоного випромінювання, 4 - монохроматор УМ, 5 - блок змінних «сірих» фільтрів, 6 - непрозора рухома ширма, 7 - металевий тубус, 8 - гніздо на приладовому столі, 9 - пристрій для експрес - аналізу.

II) Блок вимірів та індикації, III) Блок реєстрації вимірів

Рисунок 2.1 — Структурна схема установки для фотоємнісних вимірів

Структурна схема експериментальної установки зображена на рис. 2.1.

В оптичному блоці пристрій для експрес - аналізу (9) з досліджуванним матеріалом поміщається в екранований від зовнішнього електромагнітного впливу металевий тубус (7) з віконцем в верхній частині, яке щільно

закривається непрозорою рухомий ширмою (6). Усередині тубуса на ізоляторі закріплені пружинні контакти, екрановані дроти від яких виходять через отвір в стінці тубуса. Тубус встановлюється на приладовій столі в гнізді (8) строго віконцем у фокусі лінзи.

Блок вимірів та індикації складається з двох приладів:

- 1) Модифікований цифровий вимірювач LCR E7-13.
- 2) Вимірювач LCR E7-8.

Модифікований цифровий вимірювач LCR E7-13 забезпечує вимірювання ємності, активного опору та провідності, комплексних значень опору ємнісного характеру в діапазонах, відповідних вимогам експериментів.

В основу принципу роботи пристрою покладений метод прямого перетворення, при якому формується комплексна напруга, пропорційна вимірюваному комплексному опору. Потім з нього виділяються та перетворюються в цифровий код складові пропорційні вимірювані параметри. Для виключення впливу нестабільності амплітуди та частоти напруги, що живить вимірювальний ланцюг, в даному пристрої використовується аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) з двотактним інтегруванням. Результат виміру виводиться на табло. Виміри проводяться на частоті 1 кГц та напрузі 1 В.

Вимірювач LCR E7-8 призначені для автоматичного вимірювання параметрів конденсаторів, катушок індуктивності, резисторів з цифровим обрахунком вимірюваних величин. Робота частота приладу 1000 ± 10 Гц. Амплітудні значення напруги на вимірюваному об'єкті та струму, що протікає через нього, не перевищує відповідно 4.3 В та 4.3 мА

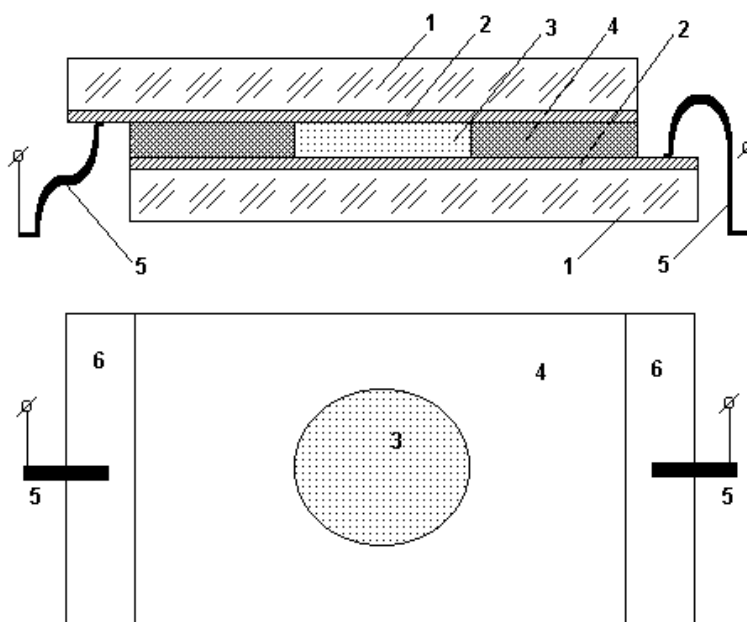
Пристрій забезпечує виміри ємності зразків з втратами по паралельній схемі заміщення в вигляді тангенса кута діелектричних втрат чи активної провідності, активної провідності з паралельною реактивною складовою, вираженою в формі додатньої чи від'ємної ємності. Також має роз'єм для підключення зовнішнього генератора частоти змінного струму.

Блок реєстрації вимірів виконує задачу збирання та збереження вихі-

дних даних з вимірювальних пристроїв. Саме цей блок зазнав змін в процесі автоматизації. Детальніше про автоматизацію наведено в розділі 2.3

2.2.1 Пристрій для експрес-аналізу матеріалів

Пристрій призначений для дослідження оптичних та електричних властивостей порошкових, плівкових чи рідких діелектричних та напівпровідникових матеріалів. Структурна схема приведена на рис. 2.2



1 - оптично прозорі пластини, 2 - струмопровідне покриття, 3 - наскрізні отвори для нанесення досліджуваного матеріалу, 4 - діелектрична полімерна плівка, 5 - пружинні контакти, 6 - місце контактів для подачі напруги і вимірювання ємнісних характеристик.

Рисунок 2.2 — Структурна схема пристрою для експрес-аналізу діелектричних та напівпровідникових матеріалів [16]

Пристрій являє собою розбірний конденсатор, між електродами якого розміщується досліджуваний матеріал. У приладі електродами виступають дві оптично прозорі пластини (1) з нанесеним на них струмопровідних покрит-

тям (2), яке також оптично прозоре в діапазонах довжин хвиль видимого випромінювання. Пластинки розміщені провідними покриттями один до одного і зміщені таким чином, що протилежні виступаючі краї з струмопровідних покриттям слугують місцем контактів (6) для подачі напруги і вимірювання ємнісних характеристик. Відстань між електродами регулюється товщиною діелектричної полімерної плівки (4), яка нанесена на всю площу конденсатора, за винятком контактних майданчиків і яка має одне або кілька наскрізних технологічних отворів для нанесення досліджуваного матеріалу (3). Пристрій з поміщеним в технологічний отвір досліджуваним матеріалом фіксується струбциной і за допомогою пружинних контактів (5) підключається до джерела живлення і вимірювальних приладів [16].

2.2.2 Принцип роботи установки

В основу принципу дії установки покладений метод виміру залежності ємнісних характеристик порошкових напівпровідникових матеріалів від інтенсивності падаючого на зразок випромінювання. В ролі джерела випромінювання виступає звичайна лампа розжарювання, потужністю $P = 500$ Вт.

Для зміни довжини хвилі випромінювання лампи, використовується монохроматор УМ. Випромінювання від джерела фокусується лінзою на віконці тубуса, після чого віконце закривається непрозорою лінзою. Отримані порошкові матеріали поміщаються в прилад для експрес-аналізу, котрий струбциной фіксується всередині тубуса навпроти віконця та, за допомогою пружинних контактів, підключається до вимірювальних пристроїв.

Проводиться комплекс вимірювань ємнісних характеристик при нульовій освітленості. При проведенні вимірювань залежності ємнісних характеристик від інтенсивності випромінювання, слід встановити блок з'ємних «сірих» фільтрів та відкрити ширму. Інтенсивність випромінювання змінюється

з'ємними «сірими» фільтрами, з дискретністю 45 %. При використанні в ролі джерела випромінювання лампи розжарювання, інфрачервоний спектр випромінювання обрізається за допомогою фільтра інфрачервоного спектру.

2.3 Автоматизація установки

Блок реєстрації вимірів в установці до модернізації складався з двокоординатного реєструючого пристрою ПДА - 1. Але аналоговий реєструючий пристрій не дає змоги ефективно проводити аналізи отриманих результатів за допомогою комп'ютерної техніки, за необхідності переносити значення з міліметрового паперу. Тому було прийнято рішення по модернізації установки - дані, що поступають з блоку вимірів та індикації, передавати до комп'ютера, використовуючи мікропроцесор Arduino в якості посередника процесу.

Також зазнав змін керуючий пристрій для монохроматора УМ.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Фотоємність

З отриманих порошків ZnS:Mn легованих Mn було зібрано конденсатори – пристрої для експрес-аналізу зразків. Зразки відрізняються за складом:

- ZnS(S):Mn має надлишок сірки
- ZnS:Mn – стехіометричне співвідношення
- ZnS(Zn):Mn – надлишок цинку

Проведено автоматизовані фотоємнісні виміри на КСОУ після модернізації. Отримані спектри фотоємності для зразків зображено на рис. 3.1. Одночасно вимірювались значення тангенсу кута діелектричних втрат для підготовлених конденсаторів, спектри яких зображено на рис. 3.2.

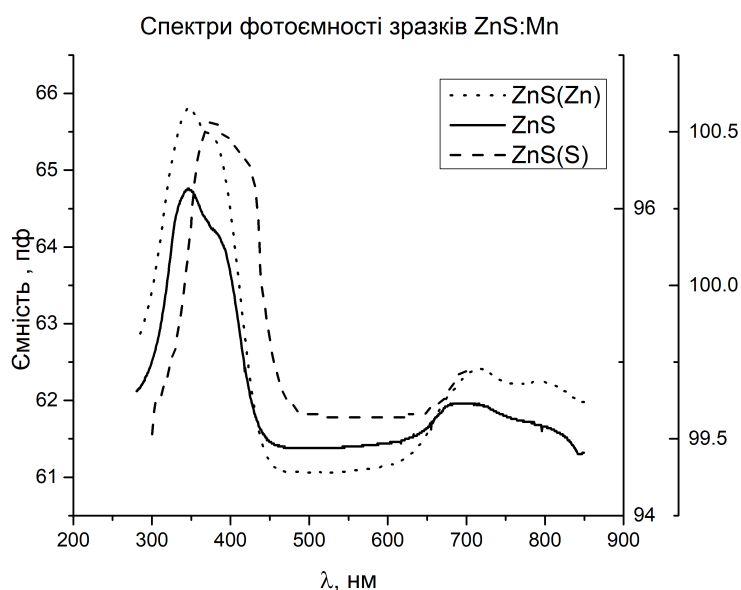


Рисунок 3.1 – Спектри фотоємнісні зразків ZnS:Mn

Зі спектрів фотоємності можна отримати інформацію про особливості будови енергетичних станів зразку, але за нерівномірності спектру випромінювання лампи, щоб нівелювати піки випромінювання, необхідно враховувати апаратну функцію реєструючої апаратури. В той же час, спектри фотопровід-

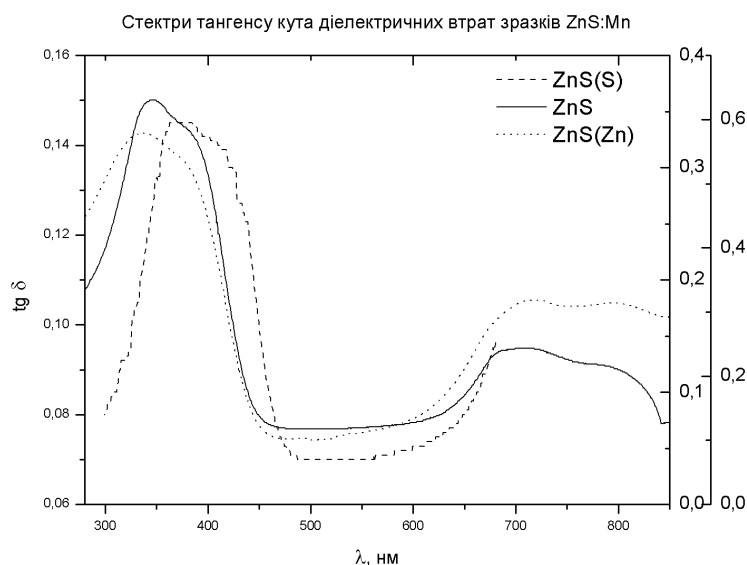


Рисунок 3.2 — Спектри тангенсу кута діелектричних втрат зразків ZnS:Mn

ності, які отримані внаслідок ділення функції тангенсу кута діелектричних втрат зразку на функцію, що описує ємність зразку, нівелюють необхідність врахування апаратної функції. Спектри фотопровідності для зразків зображені на рис. 3.3.

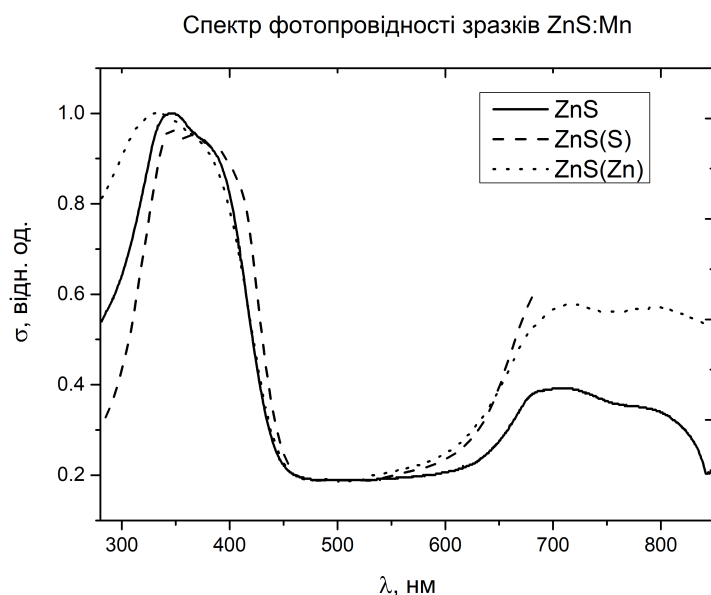


Рисунок 3.3 — Спектри фотопровідності зразків ZnS:Mn

Спектри фотопровідності є найбільш інформативними, за рахунок їх широкого вивчення починаючи з середини минулого століття та наявності великої

кількості літературних джерел. Аналіз спектрів фотопровідності є сенс проводити разом з аналізом спектрів ФЛ, СЗЛ. Так як спектри фотопровідності відображають поведінку фотозбуджених носіїв, які рекомбінують як випромінювально, так і безвипромінювально. А зі спектрів СЗЛ бачимо поведінку лише тих носіїв, які рекомбінують випромінювально.

3.2 Фотолюмінісценція

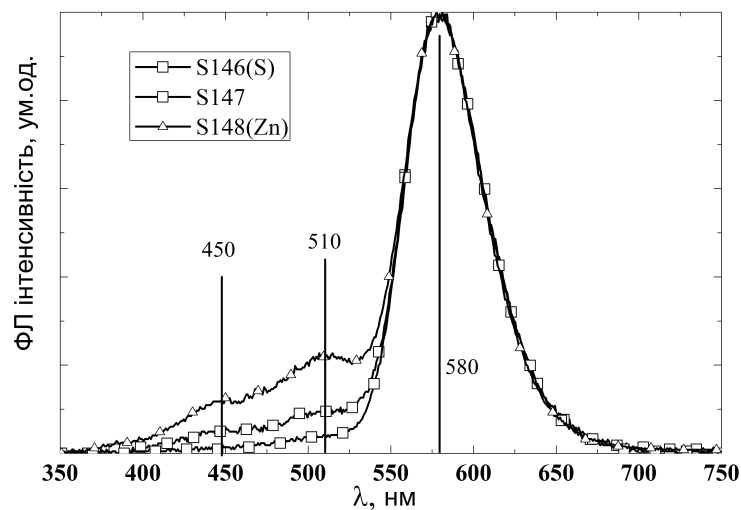


Рисунок 3.4 – Спектри фотолюмінісценції зразків ZnS:Mn при збудженні від ксенонової лампи

Спектри фотолюмінісценції було отримано на установці СДЛ-2 за кімнатної температури [17].

На рис. 3.4 представлені спектри ФЛ досліджених порошків ZnS:Mn. На всіх спектрах добре проявляються три смуги з максимумами в області 450-465, 505-510 і 580-595 нм. Відомо [18, 19], що смуги в області 450-465 і 505-510 нм обумовлені центрами самоактивованого (СА) світіння і є суперпозицією декількох смуг. Згідно з літературними даними в області СА-світіння можуть бути виділені п'ять компонент в блакитній області спектру і смуга в зеленій області. До них відносяться смуги з $\lambda_{max} \pm 404$ нм і 435 нм, об-

умовлені згідно [18] присутністю кисню в ZnS, смуга $\lambda_{max} = 496$, обумовлена центром-асоціантом ($V_{Zn}Cl_S$) [19, 20], смуга 466 нм, яку пов'язують з Zn_i , смуга 405 нм, яку приписують V_S , а також смуга 505-510 нм. У нелегованих кристалах ZnS в разі зміни їх стехіометрії відбувається зміна співвідношення різних смуг СА-світіння. В кристалах, вирощених при надлишку Zn, домінує смуга 466 нм [21], в разі складу близького до стехіометричного спостерігається переважно смуга з $\lambda_{max} \pm 365$ нм і при надлишку сірки – смуга 505-510 нм. Відзначимо, що зміна спектрів в блакитній області одні автори [18, 19] пов'язують з перезарядженням кисневих комплексів, що беруть участь в СА-світіння, в той час як інші [21] приписують його формування різного типу власних дефектів. Смуга з $\lambda_{max} \sim 580-590$ нм, обумовлена домішкою Mn, і також є складною. Вона складається з набору індивідуальних смуг з $\lambda_{max} = 557, 587, 600$ нм, обумовлених атомами Mn, що мають різну локалізацію в кристалічній решітці ZnS [22].

При всіх видах збудження спектр ФЛ залежить від концентрації марганцю. При малих концентраціях марганцю $C_{Mn} < 10^{-3}$ г/г, спектри випромінювання містять смуги, пов'язані як із центрами самоактивованого світіння сульфїду цинку з максимумом у блакитній і зеленої областях спектра, так і з марганцевими центрами у помаранчевій області спектра. Кристалофосфори з великою концентрацією марганцю $C_{Mn} > 10^{-3}$ г/г, як правило, містять тільки випромінювання іонів марганцю, що представляє собою широку смугу з максимумом в області 580-590 нм. У міру збільшення концентрації марганцю положення максимуму випромінювання зрушується в довгохвильову область спектра на 5-8 нм. Крім того, положення максимуму залежить від способу та умов збудження люмінесценції [23]. Спостережувані особливості спектрів випромінювання іонів Mn^{2+} у сірчистому цинку пояснюються складною структурою смуги випромінювання. Випромінювання в іоні марганцю виникає при переході одного з 3d електронів з першого збудженого стану $^4T_1(^4G)$ в основне $^6A_1(^6S)$. Енергія між цими рівнями залежить від величини внутрішньокриста-

лічного поля, яке враховує симетрію внутрішньокристалічного поля, число іонів, що утворюють це поле, відстань між ними та хімічний зв'язок.

Різні місця розташування марганцевих центрів, обумовлюють випромінювання елементарних смуг. Аналіз спектрального складу характеристик ZnS:Mn який був проведений авторами [24], виконаний за допомогою узагальненого методу Аленцева, показав наявність елементарних смуг з максимумами випромінювання при довжинах хвиль $\lambda_{max}=557\pm 2, 578\pm 2, 600\pm 2, 616\pm 2$ і 638 ± 2 нм, які пов'язані з різним розташуванням іонів Mn^{2+} у реальній кристалічній решітці сульфїду цинку [24, 24]. Найбільш інтенсивними є смуги з $\lambda_{max}=578$ і 600 нм, вони й визначають положення загального максимуму смуги випромінювання марганцю.

Інтенсивність індивідуальних смуг ФЛ залежить від умов збудження люмінесценції та від локалізації центрів Mn у кристалічній решітці. Причина полягає в тому, що при розташуванні іонів Mn^{2+} у різних місцях кристалічної решітки ZnS різняться ймовірності випромінювальних переходів у самому іоні марганцю - зниження симетрії внутрішньокристалічного поля збільшує ймовірність випромінювального переходу [25]. Також інтенсивність індивідуальних смуг ФЛ залежить від механізму збудження: резонансного – від центрів сенсїбілізації [25] або внутрішньоцентрового – у результаті поглинання кванта світла з області характеристичного поглинання марганцю в сірчаному цинку при ФЛ.

Дослідження ФЛ показали, що випромінювання марганцевих центрів з $\lambda_{max}=557$ нм практично має однакову відносну яскравість як при збудженні через центри сенсїбілізації за допомогою механізму резонансного збудження (довжина хвилі випромінювання збудження $\lambda_{36}=365$ нм), так і безпосередньо при поглинанні квантів світла в області поглинання ($\lambda_{36}=390, 430, 465$ або 498 нм). Смуга з $\lambda_{max}=578$ нм має максимальну яскравість при збудженні світлом з $\lambda_{36}=365$ нм. Довгохвильові елементарні смуги з $\lambda_{max}=600, 616$ і 637 нм мають максимальну яскравість при збудженні світлом з області характеристи-

чного поглинання марганцю в ZnS. Марганцеві центри, відповідальні за смугу $\lambda_{max}=578$ нм, збуджуються в основному за рахунок резонансного механізму від домішкових точкових дефектів, що виконують роль центрів сенсibilізації. Це означає, що іони Mn^{2+} розташовані в місцях скупчення точкових дефектів, наприклад, поблизу дислокацій або поверхні [26] на відстанях $\sim(1-1,2)$ нм, що є необхідною умовою для резонансної взаємодії центрів.

Центри, що випромінюють при $\lambda_{max}=600, 616$ і 637 нм, швидше за все, розташовуються в об'ємі кристала в тих місцях, де поблизу іонів Mn^{2+} мала концентрація центрів сенсibilізації та, як наслідок цього, яскравість цих смуг більше тоді, коли збудження здійснюється світлом з області характеристичного поглинання.

Яскравість смуги з $\lambda_{max}=557$ нм, що практично не залежить від способу збудження ФЛ, указує на однакову ймовірність механізмів резонансного й безпосереднього поглинання світла. При цьому відстані між центрами марганцю та сенсibilізатора є критичними для резонансної взаємодії. На це вказує значне зменшення амплітуди смуги при зниженні температури, у той час як інші елементарні смуги змінюються незначно (зниження температури зменшує ймовірність механізму резонансної взаємодії).

У свою чергу ці результати можна пояснити в такий спосіб: ФЛ при збудженні світлом з $\lambda_{exc}=365$ нм носить об'ємний характер, тому що світло проникає на значну глибину [27]. При ЕЛ світиться не весь об'єм, а тільки та його частина, де концентрується електричне поле (у досліджуваних кристалах спостережувана ЕЛ має передпробійний характер [28]). У той же час КЛ можна вважати поверхневою: світіння охоплює приповерхню область глибиною 1.5–2 мкм.

Максимальну інтенсивність смуги з $\lambda_{max}=578$ нм і повна відсутність для цієї смуги на поляризаційній діаграмі кругової симетрії можна зв'язати з розташуванням цих центрів у місцях скупчення точкових дефектів і з викривленням кристалічної решітки. У той же час більша інтенсивність не може

бути обумовлена просто більшою кількістю цих центрів у порівнянні з іншими. Дійсно, виходячи з того, що іони марганцю рівномірно розподілені за об'ємом кристала, можна вважатися, що розглянуті дефекти займають лише незначну частину об'єму всього кристала. Тому їх число буде мінімально в порівнянні з іншими. У цей же час розташування цих центрів у перекрученому внутрішньокристалічному полі повинне привести до збільшення ймовірності випромінювальних переходів у самому іоні Mn^{2+} [29] у порівнянні з іншими типами марганцевих центрів світіння. Крім того, близьке розташування центрів сенсibiliзації викликає посилення механізму резонансного збудження, що має більшу ймовірність у порівнянні з іншими механізмами збудження при ФЛ, ЕЛ і КЛ. Крім того, при накладанні електричного поля (в ЕЛ) дислокації та поверхневі дефекти можуть бути місцями концентрації електричного поля [30]. Перераховані причини дозволяють зрозуміти максимальну інтенсивність цієї смуги в порівнянні з іншими при всіх видах і способах порушення люмінесценції.

Що стосується інших типів марганцевих центрів в ZnS – більшість із них відповідальні за смугу з $\lambda_{max}=600$ нм. На користь цього говорять наступні факти. По-перше, ця смуга має значну інтенсивність, незважаючи на те, що вона обумовлена іонами марганцю Mn^{2+} , розташованими в кубічній решітці із внутрішньокристалічними полями високої симетрії. Отже, у цих центрах є менша ймовірність випромінювальних переходів у порівнянні з іншими центрами. По-друге, спостережуване значне збільшення цієї смуги в порівнянні з іншими у ФЛ у випадку збудження світлом з енергією, відповідної до власного поглинання Mn, а також в ЕЛ в електричних полях, де переважає механізм збудження [31], указує на велику кількість цих центрів у порівнянні з іншими.

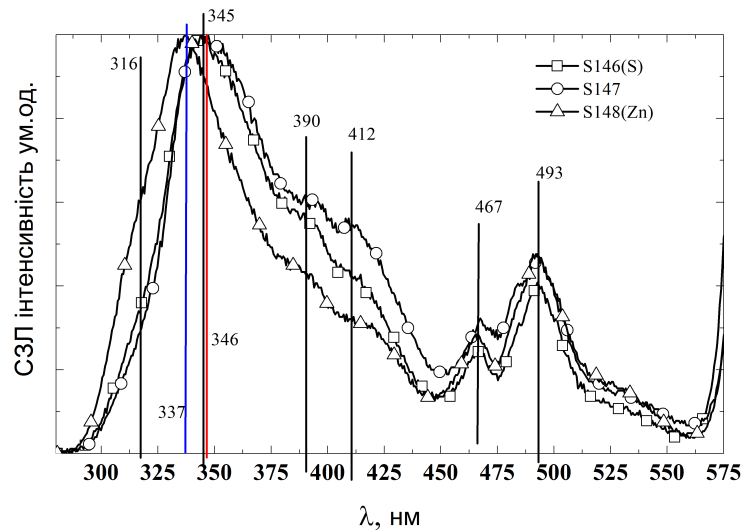


Рисунок 3.5 — СЗЛ полоси 590 нм порошоків ZnS:Mn

3.3 Порівняльний аналіз СЗЛ та спектрів фотопровідності

Спектри збудження люмінесценції марганцевої смуги світіння представлені на рис. 3.5. СЗЛ ZnS:Mn містять п'ять смуг з максимумами при $\lambda_{max} = 343, 390, 412, 467$ і 493 нм. Смуга $\lambda_{max} = 343$ нм відповідає смузі фундаментального порушення для ZnS. Смуги $\lambda_{max} = 390, 412, 467$ і 493 нм відповідають відомим з літератури [32, 33] елементарним марганцевих смугах СЗЛ. Дані смуги СЗЛ обумовлені переходами з основного стану $Mn^{2+}A_1$ в збуджені стани ${}^4T_1, {}^4T_2, {}^4E_1, {}^4A_1$ [32, 33].

Випромінювання в іоні марганцю виникає при переході одного з 3d електронів з першого збудженого стану ${}^4T_1({}^4G)$ в основне ${}^6A_1({}^6S)$ (рис. 3.6). Енергетичний зазор між цими рівнями залежить від фактора внутрішньокристалічного поля, який враховує симетрію внутрішньокристалічного поля, число іонів, що утворюють це поле, відстань між ними і хімічний зв'язок. При збільшенні фактора рівні 4T_1 і 6A_1 зближуються, а енергія випромінювального переходу зменшується. Значення випромінюваної енергії залежить від найближчого оточення іона Mn в решітці ZnS, аналогічно випадкам внутрішньокристалічної люмінесценції розглянутим в [34]. Марганець в ZnS утворює дві

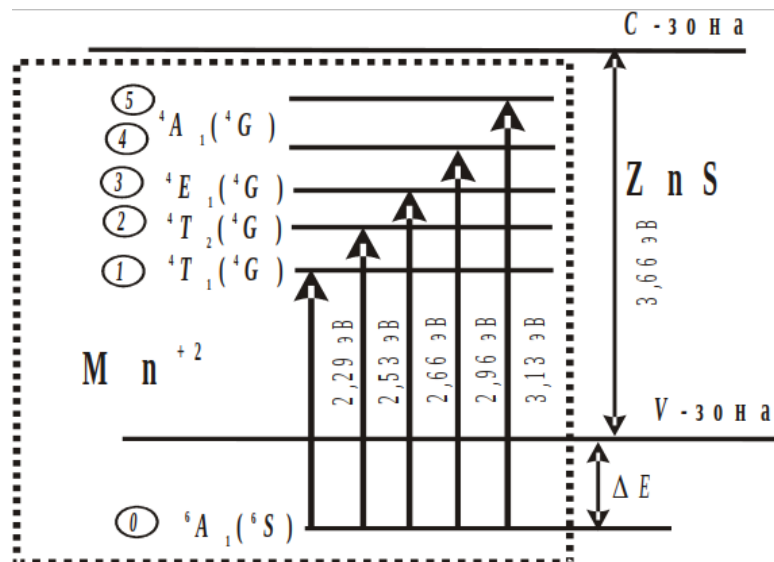


Рисунок 3.6 — Енергетична діаграма рівнів іона Mn^{2+} в кристалі ZnS .

групи центрів: перша з них включає іони Mn , які заміщають Zn і розташовані в вузлах решітки, а друга - іони в дефектних місцях - поблизу дислокацій і в міжвузлях [32, 35, 36]. При збудженні ФЛ поглинання світлової енергії здійснюється іонами Mn^{2+} , що ізовалентно заміщають іони Zn в вузлах решітки, а в результаті резонансної взаємодії надлишкова енергія може також передаватися марганцевих центрам (МЦ), розташованим на відстанях ~ 1 нм в дефектних місцях решітки ZnS [32].

Крім того, слід зазначити, що випромінювання іона Mn є сенсibilізованим, тобто енергія збуджуючого світла в основному поглинається одними центрами (сенсibilізаторами), роль яких в $ZnS:Mn$ можуть виконувати близько розташовані дефекти, домішки Cl , O і т.д., і потім вже передається випромінюючому іону марганцю (активатора) [37]. Цим пояснюються деякі відмінності СЗЛ цих матеріалів, при практично повному співпадінню спектрального виду ФЛ ZnS .

Слід зазначити, що положення свого максимуму в СЗЛ відрізняється для зразків різних груп. Найбільш короткохвильове положення відповідає зразку $ZnS(Zn):Mn$, а найбільш довгохвильове - $ZnS:Mn$.

На рис.(3.7, 3.8, 3.9) зображено спектри фотопровідності та СЗЛ до-

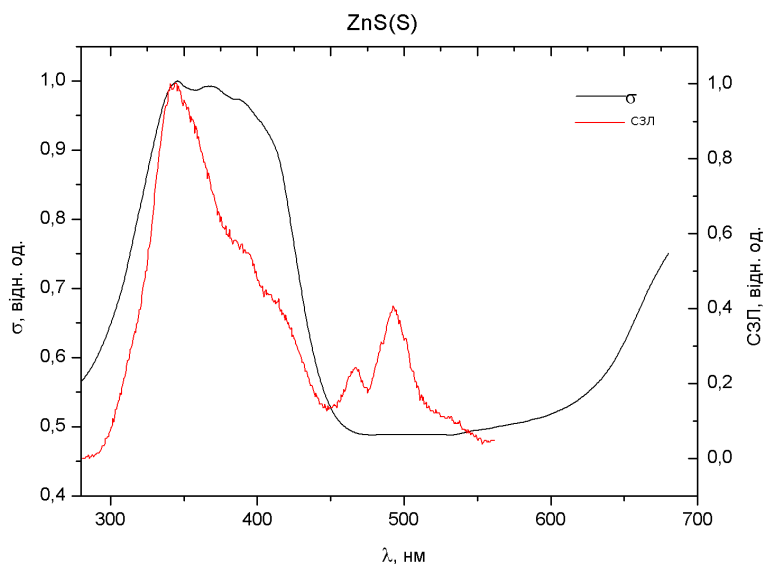


Рисунок 3.7 — Спектри фотопровідності та СЗЛ ZnS(S):Mn

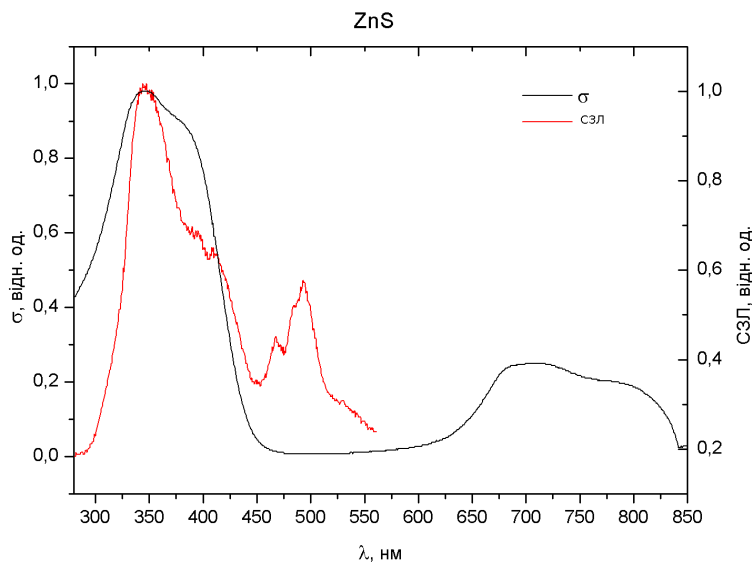


Рисунок 3.8 — Спектри фотопровідності та СЗЛ ZnS:Mn

сліджених зразків ZnS:Mn. Як видно зі спектрів фотопровідності для зразку ZnS(S):Mn (рис. 3.7), полоси, що обумовлені переходами $^4A_1(^4G)$ (4, 5 на рис. 3.6) сильно уширені, що говорить про присутність великої кількості дефектних станів з енергетичними станами близькими їх положенню, що призводить до їх накладання один на одного (широка полоса в діапазоні $\lambda=300 - 450$ нм). В області $h\nu = 2.75 - 2.25$ eV (450 – 550 нм) фотозбуджені носії не приймають участі в провідності, але, тим не менш, в цьому діапазоні присутні

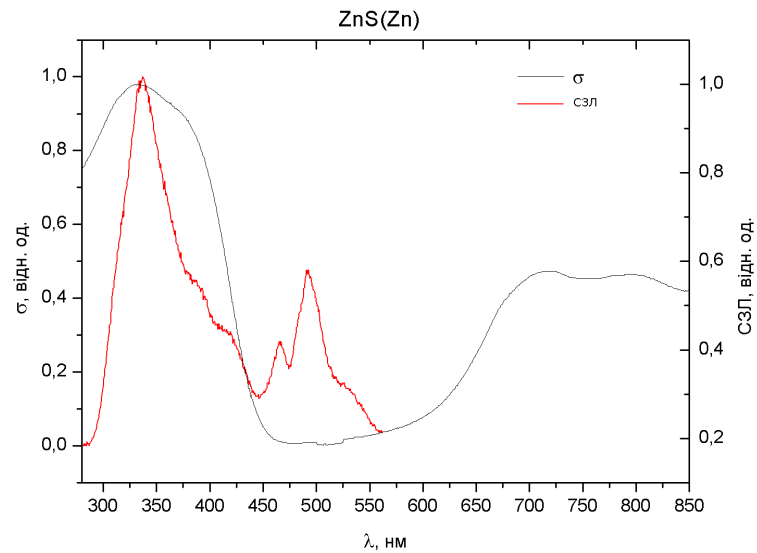


Рисунок 3.9 — Спектри фотопровідності та СЗЛ ZnS(Zn):Mn

дві полоси, що випромінюють. Для зразків ZnS:Mn, ZnS(Zn):Mn (рис. 3.8, 3.9) перекриття зон 4 та 5 сильніше, що може говорити про більш високу концентрацію дефектних центрів, що виступають в ролі безвипромінювальних каналів рекомбінації.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто основні характеристики сульфїду цинку. Розглянуто метод високотемпературного синтезу, що самошорюється для отримання ZnS.
2. Надано опис експериментальної установки з визначення фотоємнісних характеристик та пристрою для експрес аналізу високодисперсних матеріалів, проведено автоматизацію установки, використовуючи мікропроцесор arduino.
3. Методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється отримано високодисперсні порошки ZnS з марганцем в якості легуючої домішки. На основі даних порошків підготовлено зразки для експрес аналізу фотоємнісних характеристик в вигляді конденсаторів.
4. Проведено виміри спектрів фотоємності та тангенсу кута діелектричних втрат для підготовлених зразків та отримано їх спектри фотопровідності.
5. З порівняльного аналізу спектрів фотопровідності та спектрів збудження люмінесценції виявлено, що в діапазоні $\lambda=300 - 450$ нм рекомбінація фотозбуджених носіїв протікає по випромінювальному та безвипромінювальному механізмам. В діапазоні 450 – 600 нм рекомбінація протікає тільки по випромінювальним механізмам.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- 1 Effect of Al doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnS nanoparticles / D. Amaranatha Reddy, C. Liu, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 582. — Pp. 257 — 264.
- 2 Bera, K. Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle / K. Bera, S. Saha, P. Jana // *Materials Today: Proceedings*. — 2018. — Vol. 5. — Pp. 6321 — 6328.
- 3 Hurma, T. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnS and ZnS:Al films / T. Hurma // *Journal of Molecular Structure*. — 2018. — Vol. 1161. — Pp. 279 — 284.
- 4 Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / З. С. Медведева, О. Н. Калашник, А. Я. Калашников, О. Б. Яценко. — Москва: Наука, 1979. — 340 с.
- 5 Морозова, Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. — Москва: Наука, 1987. — 200 с.
- 6 Авен, М. Физика и химия соединений A^2B^6 / М. Авен, Д. С. Пренер. — Москва: Мир, 1970. — 624 с.
- 7 Козицький, С. В. Дослідження фізичних властивостей сульфїду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється / С. В. Козицький, Ю. Ю. Бачеріков. — Одеса: Астропринт, 2016. — 272 с.
- 8 Кулаков, М. П. Двойникование в кристаллах ZnSe, полученных из расплава под давлением / М. П. Кулаков, В. Д. Кулаковский, А. В. Фадеева //

«Известия АН СССР» Неорганические материалы. — 1976. — № 10. — С. 1867 — 1869.

- 9 The mechanism of polytype formation in vapor – phase growth ZnS crystals / R. Alexander, Z. H. Kalman, S. Madrix, I. T. Steinberg // *Phil. Mag.* — 1970. — Vol. 21, no. 174. — Pp. 1237 — 1246.
- 10 Кухоль, В. В. О мартенситном характере фазовых превращений в монокристаллах сульфида цинка / В. В. Кухоль, Е. Е. Лакин // *Монокристаллы и техника.* — 1975. — № 12. — С. 21 — 45.
- 11 Кухоль, В. В. Новые данные о структуре монокристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава и её изменениях при нагреве и охлаждении / В. В. Кухоль, Е. Е. Лакин, В. Д. Путятин // *Монокристаллы и техника.* — 1975. — № 12. — С. 14 — 20.
- 12 Некрасов, Б. В. Курс общей химии / Б. В. Некрасов. — М: Госхимиздат, 1952. — 976 с.
- 13 Фок, М. В. Ширина запрещенной полосы и эффективный заряд иона в кристаллической решетке ZnS / М. В. Фок // *ФТТ.* — 1963. — Т. 5, № 6. — С. 1489 — 1495.
- 14 Бундель, А. А. Некоторые вопросы химии сульфидных люминофоров / А. А. Бундель, А. И. Русанова // *Мат.-лы V совещ. по люминесценции.* — 1957. — С. 30 — 42.
- 15 Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. — Москва: Машиностроение-1, 2007. — 567 с.
- 16 Пат. 67988А Україна, МПК Н 05 В 33/12, G 01 N 21/66, G 01 N 27/00. Пристрій для експрес-аналізу / Родіонов В. Є., Бачеріков Ю. Ю., Хейленко О.

Т., Оптасюк С. В., Мухльо М. О.; заявник і власник патенту Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. – №2003087456; заявл. 07.08.03; опубл. 15.12.06, Бюл. №12.

- 17 Correlation between luminescent characteristics and phase composition of ZnS:Cu powder prepared by self-propagating high temperature synthesis / Yu. Bacherikov, A. Kuchuk, A. Zhuk et al. // *Journal of Luminescence*. — 2014. — Vol. 145. — Pp. 970 — 975.
- 18 Kozitsky, S. V. Formation “qiqantic” crystals in crystallization of ZnS / S. V. Kozitsky, A. N. Krasnov // *J. Cryst. Growth*. — 1996. — Vol. 165. — Pp. 166 — 168.
- 19 Merzhanov, A. G. Rogachev, Structural macrokinetics of SHS processes / A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev // *Pure Appl. Chem*. — 1992. — Vol. 64. — Pp. 941 — 953.
- 20 Doping semiconductor nanocrystals / S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel et al. // *Pure Appl. Chem*. — 2005. — Vol. 436. — Pp. 91 — 94.
- 21 Dalpian, G. M. Self-purification in semiconductor nanocrystals / G. M. Dalpian, J. R. Chelikowsky // *Phys. Rev. Lett*. — 2006. — Vol. 96. — Pp. 59 — 66.
- 22 Rudowicz, C. Spin-Hamiltonian formalisms in electron magnetic resonance (EMR) and related spectroscopies / C. Rudowicz, S. K. Misra // *Appl. Spectrosc. Rev*. — 2001. — Vol. 36. — Pp. 11 — 63.
- 23 Prener, J. S. Self-Activation and Self-Coactivation in Zinc Sulfide Phosphors / J. S. Prener, F. E. Williams // *J. Chem. Phys*. — 1956. — Vol. 25. — Pp. 361 — 366.
- 24 Shinoya, S. Decay characteristics of luminescence in ZnS phosphors by pulse

- light excitation / S. Shinoya, K. Era, H. Katayama // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1965. — Vol. 26. — Pp. 697 — 709.
- 25 Otomo, Y. Thermoluminescence and electron spin resonance studies of ZnS:Ga phosphors / Y. Otomo, H. Kusumoto, P. H. Kasai // *Phys. Letters*. — 1963. — Vol. 4. — Pp. 228 — 230.
- 26 Prener, J. S. The Luminescent Center in Self-Activated ZnS Phosphors / J. S. Prener, D. J. Weil // *J. Electrochem. Soc.* — 1959. — Vol. 106. — Pp. 409 — 414.
- 27 Борисенко, Н. Д. Влияние способов возбуждения на спектр излучения марганца в сульфиде цинка / Н. Д. Борисенко, В. И. Клименко, Б. А. Полежаев // *ЖПС*. — 1989. — Т. 50, № 3. — С. 475 — 478.
- 28 Coda, T. Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS: Cl Single Crystals / T. Coda, S. Shionoya // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — P. 541.
- 29 Schneider, J. Direct Confirmation of the A-Center Model in ZnS by Observation of Hyperfine Structure in EPR Spectra / J. Schneider, A. Rauber, B. Dischler // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 42. — Pp. 1839 — 1841.
- 30 Фок, М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева / М. В. Фок // *Тр. ФИАН*. — 1972. — Т. 59. — С. 3 — 24.
- 31 Борисенко, Н. Д. Время жизни возбужденного состояния марганцевого центра в сульфиде цинка / Н. Д. Борисенко, Б. А. Полежаев // *ЖПС*. — 1990. — Т. 53. — С. 1020 — 1022.
- 32 Спектры возбуждения и структура центров люминесценции ионов марганца в монокристаллах сульфида цинка / М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев

- ев, Т. А. Прокофьев, И. М. Черненко // *ЖПС*. — 2000. — Т. 67, № 2. — С. 208 — 210.
- 33 Агекян, В. Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II-VI / В. Ф. Агекян // *ФТТ*. — 2002. — Т. 44, № 11. — С. 1921 — 1939.
- 34 Фотолюмінесценція тонких плівок $Y_2O_3S:Tb^{3+}$ / Ю. Ю. Бачеріков, В. Г. Бойко, А. А. Золотовський, С. А. Васильківський // *УФЖ*. — 1995. — Т. 40. — С. 1066 — 1067.
- 35 Берлов, П. А. Исследование спектров фотолюминесценции пластически деформированных кристаллов ZnS / П. А. Берлов, М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко // *ФТП*. — 1993. — Т. 27, № 7. — С. 1121 — 1124.
- 36 Денисова, З. Л. Электролюминесцентные свойства тонкопленочных структур на основе ZnS с тонкими прослойками ZnS:Mn / З. Л. Денисова, Я. Ф. Кононе, Ю. В. Копытко // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. — 2001. — Т. 36. — С. 76 — 82.
- 37 Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. — Москва: Высшая школа, 1971. — 336 с.