

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ТИПА «ПОЛУПРОВОДНИК-ПОЛИМЕР» НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ Cd и Zn

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, Татьяна ГУЦУЛ, Игорь ДЕМЕНТЬЕВ

НИЛ физики полупроводников

În articol este prezentată tehnologia de obținere a compozitelor de tip „semiconductor-polimer” în baza sulfurilor de Cd și Zn. Au fost cercetate proprietățile luminescente ale compozitelor obținute în diapazonul vizibil și cel Röntgen al spectrului. Se propune utilizarea compozitului „luminofor ZnS:Cu + acril” pentru modificarea convertizorului radiației Röntgen în iradiere vizibilă.

In the article thee is presented the technology of obtaining composites of the type „semiconductor-polymer” on the bases of sulfurs of Cd and Zn. There have been investigated the luminescent properties of the obtained composites of the visible and Roentgen specter. It is proposed to utilize the composite „ luminophore ZnS:Cu + acryl” for the modification of modification Roentgen radiation converter in visible eradiation.

Возможность получения цинк- и кадмийсульфидных люминофоров с высокой интенсивностью свечения в области спектра от 400 нм до 800 нм объясняет их широкое применение в оптоэлектронике для создания сенсоров различных видов излучения, конверторов света в различных участках спектрального диапазона, солнечных элементов, сред оптической памяти, устройств для обработки и передачи информации и т.п. [1-3].

Большинство люминесцентных материалов, производимых как в промышленных, так и в лабораторных условиях, представляют собой мелкодисперсные порошки. Для формирования тех или иных функциональных элементов электронной техники, таким порошкам необходимо придать определенные технологические свойства, которые позволили бы наносить их в виде пленочных покрытий определенной толщины и конфигурации на различные поверхности (основания) или формировать из них объемные элементы небольших размеров.

Этим требованиям наиболее полно отвечают композиты, создаваемые введением люминесцентных порошков в органическое полимерное связующее.

Полимеры, используемые в качестве матрицы в такого рода композитах, должны обеспечивать высокую оптическую прозрачность в ближней УФ и видимой областях спектра и быть достаточно прочными. Этим требованиям отвечает целый ряд полимеров: ПММА, полистирол, поливинилпирролидон, ПВХ, акрилы и т.п. [4].

Включение люминесцентного порошка в полимерную матрицу обеспечивает необходимую геометрическую форму люминесцирующей системы, равномерное пространственное распределение и изоляцию центров люминесценции, защиту их от химического воздействия окружающей среды [4].

Композиционные материалы, получаемые нами, создавались на базе цинксульфидных и кадмийсульфидных люминофоров, синтезированных методом химического осаждения из водного раствора солей металлов и тиомочевины [5-7] с последующим высокотемпературным отжигом в присутствии активаторов [8,9], и полимерного связующего, в качестве которого служили ПВХ и акриловый лак, не только отвечающие указанным выше требованиям, но и обладающие хорошими технологическими параметрами, в частности – хорошими пленкообразующими свойствами и адгезией к подложке.

Из полученных композитов формировались пленочные покрытия различной конфигурации и толщины. В качестве подложек служили бумага, лавсан, кремниевые пластины, стекло.

Формирование слоёв осуществлялось тремя методами. Сплошные слои большой площади и равномерной толщины наносились методом центрифугирования (рис.1, а); слои со строгой конфигурацией отдельных элементов – сеткографическим методом (рис.2). Метод ручного нанесения слоя использовался для изготовления образцов, площадь которых не превышала 2÷3 см², при отсутствии строгих требований к толщине и качеству границ слоя (рис.1, б).

Спектры люминесценции полученных образцов композитов исследовались в диапазоне длин волн от 350 нм до 800 нм. Образцы возбуждались азотным лазером АГН-211 ($\lambda = 337$ нм). Длительность возбуждающего импульса излучения составляла 10 нс, частота следования импульсов – 100 Гц, максимальный уровень возбуждения $-3 \cdot 10^{12}$ фотон/см².

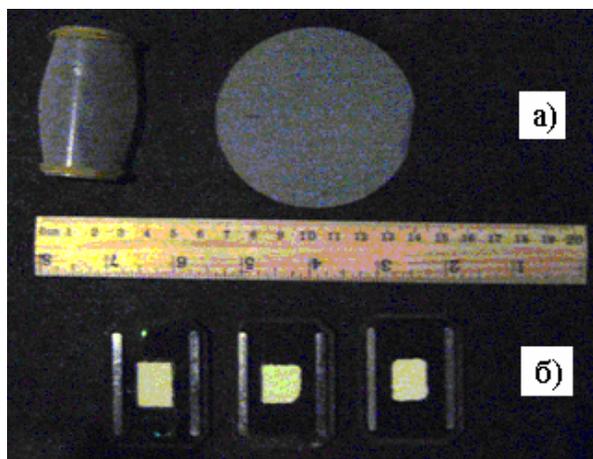


Рис.1. Композиционные слои, нанесённые методом: а) центрифугирования; б) ручного полива.



Рис.2. Композиционный слой, нанесённый сеткографическим методом.

На рис.3 представлена спектральная зависимость фотолюминесценции композита, созданного на основе свежесажженного порошка сульфида кадмия и поливинилового спирта. Как видно из графика, максимум интенсивности фотолюминесценции соответствует $\lambda = 445$ нм ($E_a = 2,76$ эВ). Полоса люминесценции простирается от 400 до 600 нм, захватывая «зеленую» область излучения, характерную для сульфида кадмия.

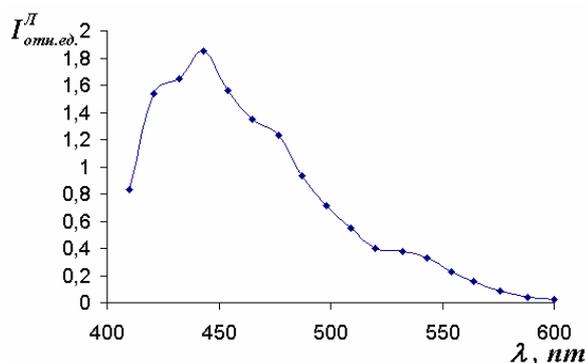


Рис.3. Спектральное распределение фотолюминесценции композита CdS+ПВС

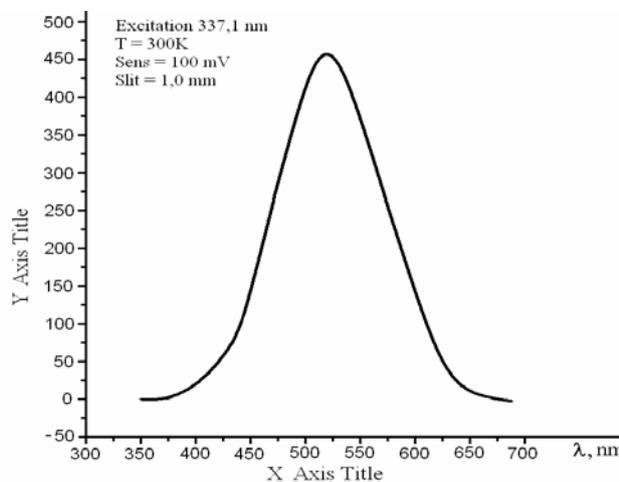


Рис.4. Спектральное распределение фотолюминесценции композита «люминофор ZnS:Cu+ акриловый лак».

Наблюдаемый максимум с $E_a = 2,76$ эВ может быть обусловлен присутствием в данном композите комплексов, образованных поливиниловым спиртом с сульфидом кадмия [10].

Спектральная зависимость композита «люминофор ZnS:Cu + акриловый лак» представлена на рис.4. Максимум излучения наблюдается при $\lambda = 514$ нм с полосой излучения на уровне 0,5 от максимума $\Delta\lambda = (480 \div 580)$ нм. Наблюдаемое зеленое свечение характерно для сульфида цинка, легированного медью [11].

Технология создания композитов на основе порошкообразных люминофоров с органическим связующим была использована нами для изготовления фото- и рентгенолюминесцентных экранов, которые в настоящее время используются для целей рентгенотомографии и рентгенодефектоскопии [12].

Исследовались рентгенолюминесцентные слои следующих составов: 1) ZnS:Cu + акрил; 2) ZnS:Ag + акрил; 3) ZnS_{0,5}·CdS_{0,5}:Ag + акрил.

Оказалось, что наилучшей рентгенолюминесценцией обладают экраны, созданные на основе композита 3, что, очевидно, объясняется присутствием кадмия, поглощение которого сильнее, чем у Zn [9, 12].

Выявлена зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от материала связующего вещества (рис.5). Замена в композите акрилового лака на акротен привела к резкому снижению интенсивности люминесценции. Можно предположить, что химический состав акротена способствует поглощению значительной части рентгеновского излучения.

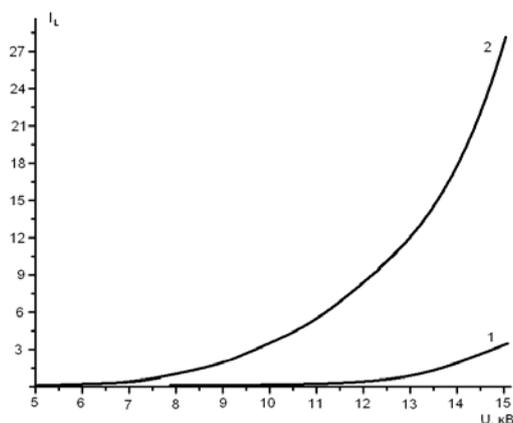


Рис.5. Спектральное распределение рентгенолюминесценции композиционных слоев.

1 – Композит «ZnS:Cu + акротен»;

2 – Композит «ZnS:Cu+ акрил».

На основании полученных результатов был модифицирован предложенный ранее преобразователь рентгеновского излучения в видимое [13]: рентгенолюминесцентный слой ZnS, полученный методом химической пульверизации, был заменён слоем композита «люминофор ZnS:Cu + акрил», обладающим более высокой рентгенолюминесценцией, а также бóльшей технологичностью.

Литература:

1. Sun B., Findikoglu A.T., Sykora M., Werder D.J., Klimov V.I. // Nano Lett. 2009, vol.9, no3, p.1235-1241.
2. McIntosh K.R., Lau G., Costell J.N., Hanton K., Batzner D.L., Bettiol F., Richards B.S. // Prog. Photovolt: Res. Appl., 2009, vol.17, p.191-197.
3. Sark W.G., Barnham K.W., Sloff L.H., Chatten A.J., Buchtemann A. and other // Optic Express., 2008, vol.16, no26, P.21773-21792.
4. Гладышев П.П. Использование коллоидных квантовых точек и красителей в люминесцентных фильтрах и конверторах-концентраторах солнечной энергии.
5. Мохов С.Н., Тищенко С.М. Закономерности формирования цинксульфидных электролюминесцентных материалов // Вестник Южного научного центра. Том 1. Вып.1. - Москва: Наука, 2005, с.18-25.
6. Китаев Г.А., Урицкая А.А., Ятлова Л.Е., Миролубов В.Р. Осаждение сульфида цинка из раствора N-аллил-тиомочевинной // Журнал прикладной химии, 1994, т.67, №10, с.1612-1615.
7. Китаев Г.А., Урицкая А.А. Кинетика процесса химического осаждения пленок сульфида кадмия // Неорганические материалы. Том II, 1966, №6, с.1554-1559.
8. Ищенко Д.А., Ковальков В.И., Перлова Т.С., Тищенко С.М. Влияние условия прокаливания шихты на свойства ZnS:Cu-люминофора голубого цвета свечения: Труды VIII Международной конф. опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. - Ульяновск: Ул.ГУ, 2006, с.187.
9. Гугель Б.М. Неорганические люминофоры. - Ленинград: Химия, 1975.
10. Бабин П.А., Сучкова Е.Н., Стукалова А.С., Сычёва Т.М., Трофимова Л.А. Влияние фото- и термовоздействия на спектральные свойства поливинилового спирта.
11. Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}. - Москва: Мир, 1962.
12. Гурвич А.М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны. - Москва: Атомиздат, 1976, с.153.
13. Goglidze, T., Dementiev, I., Kortuyukova, Y., Matskova, N. Converter of x-ray radiation on the basis of layers A₂B₆, obtained by a method chemical pulverization: Simpozion Internațional «Transfer tehnologic în ingineria electronică, materiale multifuncționale și mecanica fină». International Workshop. - Chișinău: Știința, 2005, p.119-125.

Prezentat la 12.12.2011