

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ Cd и Zn, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, Игорь ДЕМЕНТЬЕВ, Александр ЗАДОРЖНЫЙ,
Раиса СОБОЛЕВСКАЯ*

НИЛ физики полупроводников

** Кафедра аналитической и органической химии*

În lucrare este prezentată tehnologia de obținere a pulberilor fotoluminescente de CdS și ZnS. Este cercetată distribuția spectrală a intensității fotoluminescenței pulberilor de CdS și ZnS. A fost elaborată metoda de recoacere a pulberilor sintetizate de sulfură de zinc și cadmiu, fără activatori și în prezență de activatori la temperatura de 900–1000°C, în condiții diferite, cu acces limitat și nelimitat de aer.

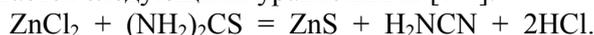
In the given paper there is presented the technology of obtaining of photo luminescent powder of CdS and ZnS. A research has been carried out of the spectral distribution of the intensity of photo-luminescent powder of CdS and ZnS. There have been worked out a re-roasting method of synthesized powder of sulfa-zinc and cadmium, without activators, in the presence of activators at the temperature of de 900-1000°C, in various conditions, with limited access to air.

Одной из важнейших задач современного материаловедения является синтез халькогенидных материалов A_2B_6 с заданными полупроводниковыми свойствами. Обладая уникальными свойствами, эти материалы находят широкое применение. Их получают различными методами в лабораториях и в промышленности. Метод химического осаждения из водных растворов солей металлов и тиомочевины [1-4] выделяется из других своими несомненными преимуществами. Он технически прост, экономичен, дает хорошо воспроизводимые результаты, позволяет получать соединения A_2B_6 как в виде порошков, так и в виде тонких плёнок.

Метод химического осаждения основан на взаимодействии соли металла с халькогенизатором (соединением серы, селена, теллура) в водном растворе. Халькогенизатор в результате гидролиза образует сульфид(селенид, теллурид)-анионы, концентрация которых в растворе постепенно увеличивается. Эти анионы вместе с ионами металла образуют малорастворимый сульфид(селенид, теллурид) металла, который выделяется из раствора в виде осадка, состоящего из микроскопических хорошо образованных кристаллов, или в виде кристаллической пленки.

Представленные в литературе способы получения порошкообразных сульфидов – от промышленных до лабораторных – позволяют в каждом конкретном случае сделать оптимальный выбор пути создания материала исходя из имеющихся технических возможностей: оборудования, степени чистоты исходных веществ, конечной цели применения синтезируемых соединений.

В условиях нашей лаборатории наиболее эффективным оказался способ осаждения сульфидов цинка или кадмия из водных растворов, содержащих хлориды этих металлов и тиомочевину. Образование сульфидов при этом описывается следующими уравнениями [1-4]:



Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром и помещенной в обогреваемую водяную баню [5]. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Исходными веществами для синтеза служили хлориды металлов, тиомочевина, бура и водный раствор аммиака квалификации "хч". Растворы исходных веществ готовили непосредственно перед синтезом, фильтровали и заливали в колбу в определенном порядке. Образование мелкокристаллического осадка сульфида происходило в процессе нагревания реакционной смеси до 95°C и при непрерывном перемешивании. Продолжительность синтеза составляла от 0,5 до 5 часов в зависимости от исходного состава реакционной смеси.

После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, переносили ее в химический стакан и осадок сульфида многократно промывали декантацией (осадок заливали дистиллированной водой, взмучивали его, давали осесть и сливали с него промывную воду) до нейтральной реакции и отсутствия запаха аммиака. Промытый осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушивали на воздухе до постоянной массы.

В ходе проведенных экспериментов были найдены составы реакционных растворов, обеспечивающих получение максимального выхода ZnS и CdS.

Рентгеновский анализ полученных материалов показал наличие в конечных продуктах сульфидов Zn и Cd (рис. 1 и 2).

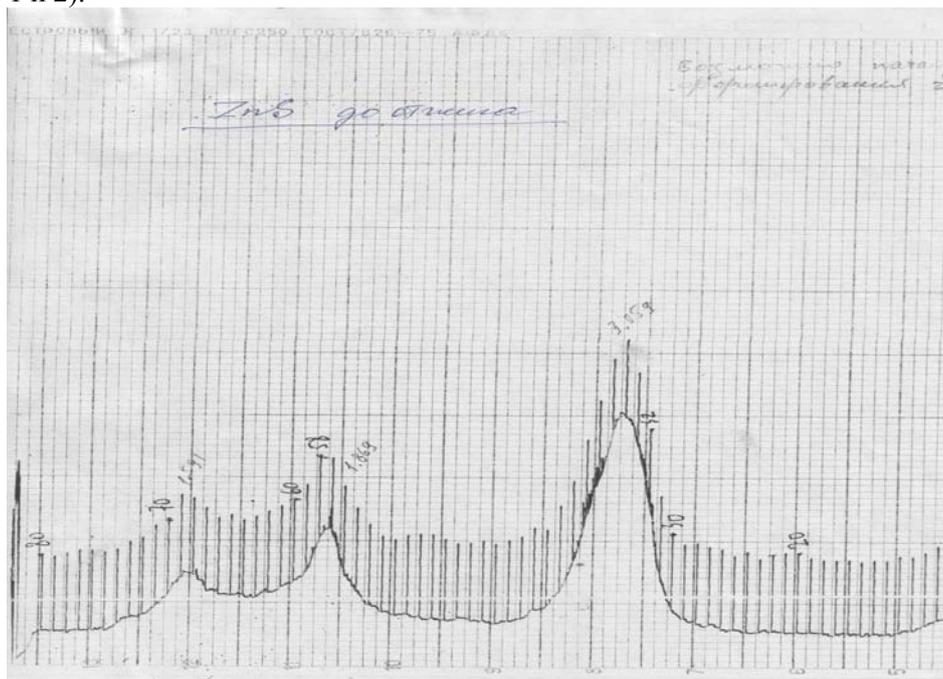


Рис.1. Рентгенодифрактограмма свежеосажденного порошка ZnS.

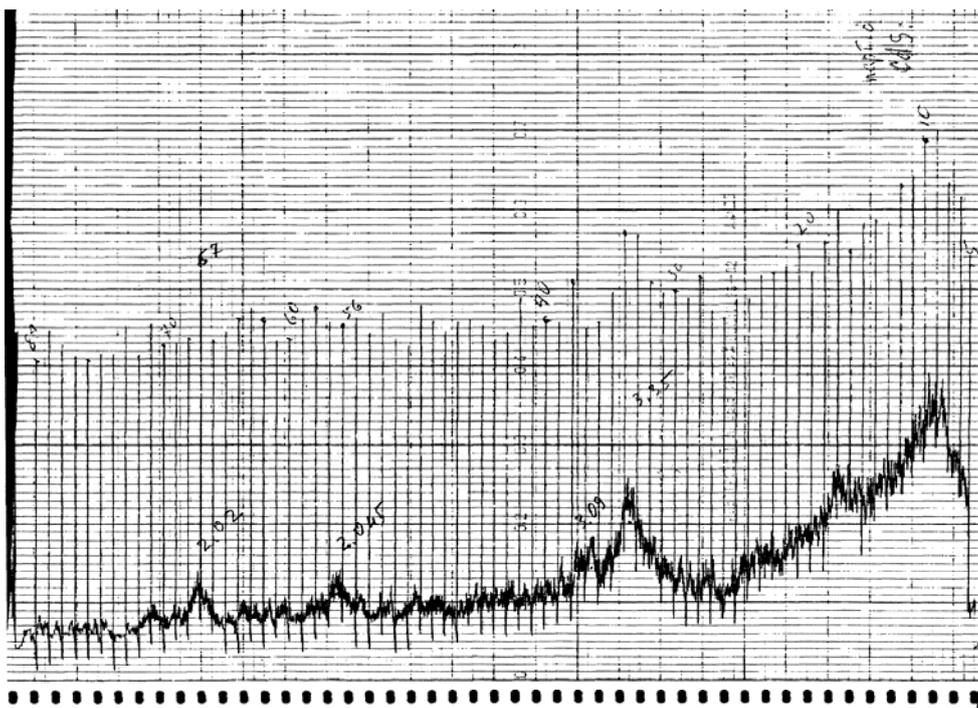


Рис.2. Рентгенодифрактограмма свежеосажденного порошка CdS.

На основе полученных сульфидов цинка и кадмия была приготовлена шихта для синтеза люминофоров. Из литературных источников [7,8] известно, что для синтеза неорганических люминофоров термообработку шихты необходимо проводить при высоких температурах (800-1200°C). В этих условиях получают вещества, имеющие хорошо сформированную кристаллическую структуру с достаточным количеством дефектов, сообщающих веществу люминесцентные свойства.

При введении в шихту активаторов и соактиваторов, например – солей Cu(I) и Cl, получают значительно более эффективные люминофоры [9-10].

В наших экспериментах в качестве активатора использовался хлорид одновалентной меди, а соактиватором служил хлористый аммоний. Оба вещества вводились в шихту в виде порошков. Для увеличения яркости свечения в шихту дополнительно вводили окислитель – азотнокислый аммоний.

Для отжига люминофоров применяли кварцевые ампулы, предварительно очищенные хромовой смесью, тщательно промытые дистиллированной водой и высушенные при температуре 180-200°C. В подготовленные ампулы загружали тщательно перемешанную шихту. Объем части ампулы, заполненной шихтой, не превышал 50% от её общего объема.

Термообработку шихты для получения люминофоров проводили двумя способами: 1) на воздухе; 2) при ограниченном доступе воздуха. Для ограничения доступа воздуха открытую поверхность шихты защищали графитовой пробкой, после чего весь свободный объем ампулы заполняли активированным углём типа БАУ. Верхний край ампулы закрывали слоем алюминиевой фольги.

Подготовленную ампулу отжигали в горизонтальной муфельной печи при 900-1000°C в течение 3-5 часов, в зависимости от состава загруженной шихты. По окончании отжига печь выключали и давали ей медленно остыть вместе с ампулой.

Ампулу извлекали из печи и полученный люминофор, находящийся в ампуле, подвергали предварительному контролю. Для этого ампулу засвечивали УФ-лампой Т5-КСА-125 мощностью 6 Вт и визуально оценивали качество люминесценции.

Порошок люминофора извлекали из ампулы и в течение трёх часов выдерживали в водном растворе аммиака (25%), многократно промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

Спектры фотолюминесценции порошков измеряли при комнатной температуре (Т~300К) на установке, позволяющей регистрировать спектры люминесценции в диапазоне от 400 до 800 нм. Образцы возбуждали 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.

На рис.3 представлены спектры люминесценции люминофоров на основе ZnS, полученных из составов с активаторами (кривые 1 и 2) и без активатора (кривая 3) при отжиге в условиях ограниченного (кривая 1) и неограниченного доступа воздуха (кривые 2 и 3).

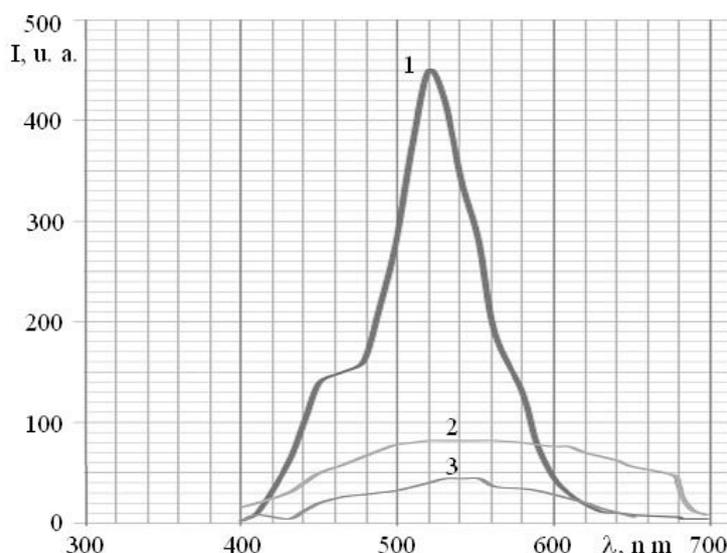


Рис.3. Спектральное распределение интенсивности люминесценции порошков ZnS после отжига в различных условиях: 1 – с активаторами при ограниченном доступе воздуха (люминофор №1); 2 – с активаторами на воздухе (люминофор №2); 3 – на воздухе (люминофор №3).

Как видно из графиков, наилучшими фотолюминесцентными свойствами обладают порошки, отожженные при ограниченном доступе воздуха. Согласно литературным данным [11], присутствие воздуха при отжиге приводит к образованию фазы ZnO, которая может снижать люминесценцию. Наличие фазы ZnO подтверждается рентгенофазным анализом.

Спектр люминесценции порошкообразного люминофора №1 (рис.3, кривая 1) обладает максимумом в зеленой области при $\lambda = 520-540$ нм. Область люминесценции простирается от 400 до 700 нм. Спектр люминесценции порошка №2, отожженного на воздухе, не обладает явно выраженным максимумом, хотя область свечения также простирается от 400 до 700 нм. Люминесценция порошка №3, отожженного на воздухе, значительно меньше по интенсивности, в сравнении с №1 и №2, с небольшим свечением в зеленой области спектра при $\lambda = 520-540$ нм.

Порошкообразные люминофоры на основе сульфида кадмия получали по аналогичной методике. Основные режимы синтеза и состав шихты с активатором представлены в таблице.

Таблица

Состав шихты для получения люминофора CdS

№	Исходные материалы	Температура отжига, °С	Время отжига, час.	Цвет свечения
1	CdS:Cu (CuCl ₂) (активатор вводили во время синтеза)	950	3	жёлто-оранжевый
2	CdS:Ag (AgNO ₃) (активатор вводили во время отжига)	950-960	3	красный
3	ZnS _{0,55} ·CdS _{0,45}	950-960	3	жёлтый

Спектральное распределение интенсивности люминесценции полученных порошков CdS представлено на рис.4. Наблюдается явная зависимость характера спектра от состава активатора. Для порошков, активированных серебром [12], полоса свечения располагается в интервале 600-800 нм с максимумом при длине волны 660-720 нм. Для порошков, легированных медью, максимум свечения наблюдается в жёлтой области спектра ($\lambda = 560$ нм).

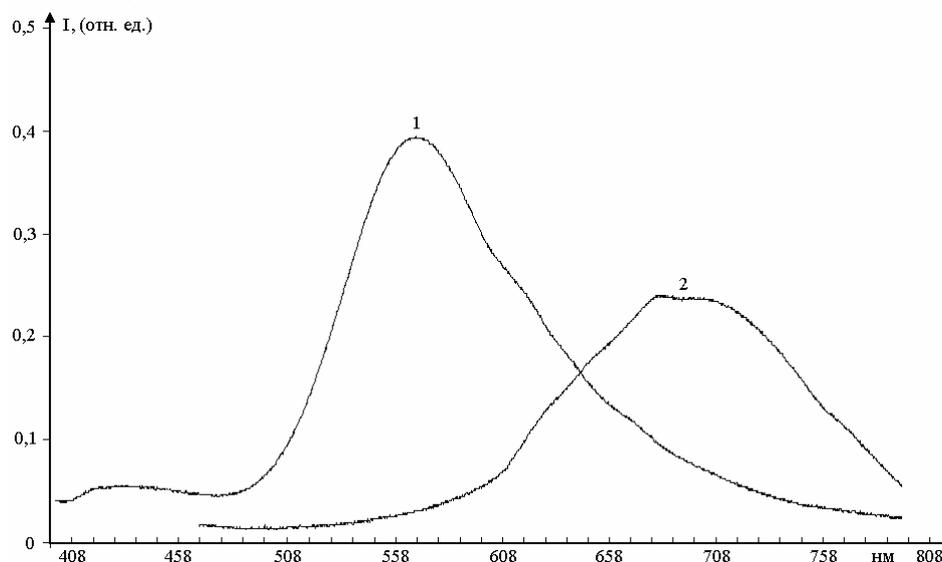


Рис.4. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции порошков CdS ($T_{отж} = 950^\circ\text{C}$, $t_{отж} = 3$ ч): 1 – CdS:Cu; 2 – CdS:Ag.

Итак, разработанная технология позволяет получать порошкообразные сульфиды цинка и кадмия методом химического осаждения из водных растворов. Отработана методика отжига синтезированных порошков сульфида цинка и кадмия без активаторов и в присутствии активаторов (CuCl₂) при 1000°C

в различных условиях с неограниченным и ограниченным доступом воздуха. Показано, что ограничение доступа воздуха к порошку, отжигаемому с активатором, приводит к значительному возрастанию интенсивности люминесценции.

На основе синтезированных порошков CdS и ZnS созданы фотолуминофоры, имеющие, в зависимости от легирующей примеси, жёлтый, оранжевый и красный цвет свечения. Отработана методика легирования сульфида кадмия и сульфида цинка медью в процессе синтеза. Найдено оптимальное количество легирующей добавки, которое составляет $5 \cdot 10^{-4} \%$.

Полученные люминофоры могут быть рекомендованы для применения в различных средствах отображения оптической информации.

Литература:

1. Рыбкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. - Москва-Ленинград: Физматгиз, 1963.
2. Физика и химия соединений A_2B_6 / Под ред. С.А. Медведева. - Москва: Изд-во «Мир», 1970. - 624 с.
3. Бьюб Э.Р. Фотопроводимость твердых тел. - Москва, ИЛ, 1962.
4. Шульман В.М., Леонова Т.Г., Вертопрахов В.М. Химическое осаждение и свойства тонких пленок халькогенидов ZnS и CdS // Изв. Сибирского отд. АН СССР. Серия хим. наук, вып.1, 1972, №2.
5. Китаев Г.А., Урицкая А.А. Кинетика процесса химического осаждения пленок сульфида кадмия // Неорганические материалы, том II, 1966, №6, с.1554-1559.
6. Богданович В.Б., Великанов А.А., Каганович Э.Б., Островская И.К., Свечников СВ. Фоточувствительные пленки CdS, химически осажденные из водного раствора // Неорганическая химия, том VII, 1971, №11, с.2075-2076.
7. Китаев Г.А., Урицкая А.А., Ятлова Л.Е., Миролубов В.Р. Осаждение сульфида цинка из раствора N-аллилтиомочевинной // Журнал прикладной химии, 1994, т.67, №10, с.1612-1615.
8. Китаев Г.А., Урицкая А.А.. Кинетика процесса химического осаждения пленок сульфида кадмия // Неорганические материалы, 1966, том II, №6, с.1554-1559.
9. Семенов В.Н., Деревянко Е.В. Исследование механизма осаждения сульфида цинка при распылении растворов ZnCb и $(NH_2)_2CS$ на нагретую подложку // Теория и практика физико-химических процессов в микроэлектронике. - Воронеж: Издательство Воронежского ГУ, вып.6, 1986, с.81-85.
10. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Ноздрин Л.А., Шамшеева И.Л. Координация солей металлов с тиомочевинной на подложке при получении пленок сульфидов металлов // Теория и практика физико-химических процессов в микроэлектронике. - Воронеж: Издательство Воронежского ГУ, вып.6, 1986, с.85-87.
11. Кузнецов П.И., Шемет В.В., Новоселова А.В. Получение пленок CdS из элементоорганических соединений // Доклад АН СССР, 1979, том 248, №4.
12. Скорняков Л.Г., Китаев Г.А., Дроздова Т.А. Влияние отжига на оптические спектры химически осажденных пленок сульфида кадмия // Журнал прикладной спектроскопии, 1978, том XXIX, вып.2.

Prezentat la 12.12.2011