

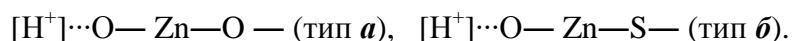
# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОВЕРХНОСТНОЙ КИСЛОТНОСТИ С ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕМ В КРИСТАЛЛЕ ZnS:Cu ЛЮМИНОФОРА С ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ

Синельников Б.М., Зинченко В.А., Новожилов А.Л.

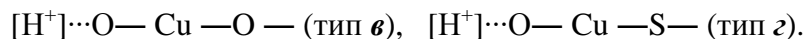
СевКавГТУ, г. Ставрополь, Россия

Поскольку поверхностные атомы обладают существенно иными характеристиками, чем атомы в объеме, на поверхности возникают локализованные состояния. В кристаллах поверхностный ион обладает нескомпенсированным электростатическим зарядом, а следовательно является не насыщенным по координационному числу, что и приводит к возникновению поверхностных состояний или кислотно-основных центров.

Поэтому с целью установления взаимосвязи между кислотно-основными свойствами и дефектами кристалла нами была исследована поверхностная кислотность образцов люминофора и образцов сульфида цинка, прокалённого с плавнями без активатора Cu, методом адсорбции цветowych индикаторов из водных растворов. Анализ результатов экспериментов по изучению распределения кислотно-основных центров позволяет выделить на поверхности исследуемых образцов три группировки с различными значениями  $pK_a$ . Вероятно, при  $pK_a = +4,1$  и  $+7,3$  на поверхности формируются по крайней мере два типа центров, включающие группировку  $\text{—Zn—O—}$ :



Введение меди приводит к росту общей кислотности в исследуемом диапазоне  $pK_a$  и, соответственно, к снижению концентрации активных центров в основной области. При этом более интенсивный рост числа центров наблюдается для значений  $pK_a = +5,2$ . Полученное распределение центров адсорбции может быть обусловлено образованием на поверхности образцов люминофора группировок:



Предположительно активные центры типа *в* соответствуют значениям  $pK_a = +5,2$ , а центры типа *z* – значениям  $pK_a = +6,4$ .

Согласно полученному распределению центров адсорбции, введение окислительных добавок приводит к резкому увеличению числа центров со значениями  $pK_a = +5,2$  и менее значительному увеличению концентрации центров со значениями  $pK_a = +6,4$ . При  $pK_a = +11,1$  идёт резкое снижение концентрации центров адсорбции для люминофоров, модифицированных добавками  $\text{KClO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , по сравнению с образцами ZnO и ZnS.

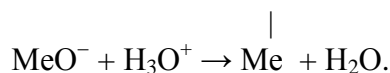
Электроноакцепторными центрами на поверхности являются группировки, включающие атомы цинка и меди. Поэтому введение реагентов-окислителей может приводить к увеличению на поверхности числа апротонных центров, сорбирующих воду из раствора индикатора при анализе, и образующих при этом центры высокой основности. Поскольку на поверхности формируются центры типа *a* и *b*, что подтверждается спектрами РФЭС, мы предполагаем, что адсорбция фрагментов воды на апротонных центрах, вызывающая «обеднение» поверхности соответствующими ионами  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$ , и образование в нашем случае гидроксоцинковых группировок наиболее вероятно по механизму:

ОН

УДК 644.2

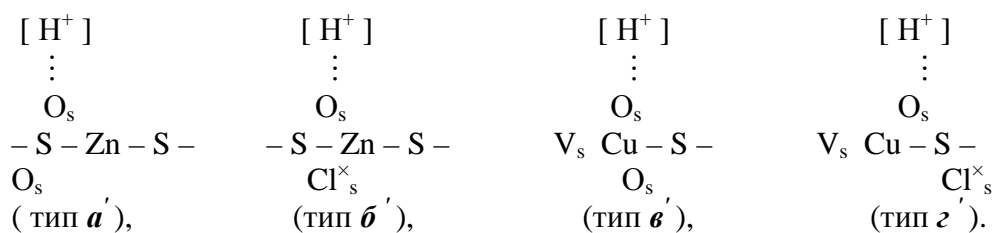
Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.

© Северо-Кавказский государственный технический университет. <http://www.ncstu.ru>



По результатам экспериментов на поверхности образцов без активатора содержится примерно одинаковое количество центров с  $pK_a = +11,1$ . Все образцы, прокалённые с активатором, показывают уменьшение центров с  $pK_a = +11,1$ , при одновременном увеличении на поверхности числа центров с  $pK_a = +5,2$ ;  $+6,4$ , а это свидетельствует о том, что на поверхности и в приповерхностной области активатор Cu связан с кислородом, поставщиком которого является реагент-окислитель.

Сопоставляя результаты оценки дефектной ситуации в кристалле люминофора с кислотно-основными свойствами поверхности, можно предположить, что центр адсорбции типа *a* соответствует структурному дефекту *a*, типа *b* – *b'*, типа *v*, *z* соответственно *v'*, *z'*:



На основании полученного распределения кислотно-основных центров впервые установлено, что введение активатора Cu, а также добавление модификаторов  $\text{KClO}_4$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) в шихту, в исследованном диапазоне  $pK_a$ , не приводит к появлению на поверхности  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  люминофора при заданном режиме синтеза, по сравнению с образцами  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnO}$ , других группировок, а изменяется только их количественный состав.

Таким образом, путем анализа поверхностной кислотности и дефектообразования в кристалле, нами показано, что активные центры в  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  фотолюминофоре с длительным послесвечением со значениями  $pK_a = +5,2$ , по всей вероятности, соответствуют ассоциату  $D_1((\text{V}_s\text{O}_s)^\times; (\text{Cu}_i\text{V}_s)^\cdot; (\text{Cu}_i\text{O}_s)^\times)$ , со значениями  $pK_a = +6,4$  – дефекту  $\text{Cl}_s^\times$ , с  $pK_a = +11,1$  – дефекту  $\text{V}_s^\times$ . Указанные дефекты принимают участие в формировании центров длительного послесвечения.

## THE RESEARCH OF SURFACE ACIDITY AND DEFECT FORMATION OF $\text{ZnS}:\text{Cu}$ LONG PHOSPHORESCENT PHOSPHOR CAUSE-EFFECT

Sinel'nikov B.M., Zinchenko V.A., Novozhilov A.L.

NCSTU, Stavropol', Russia

The present investigation was conducted to obtain further information of cause-effect surface acidity and donor and acceptor associated defects in crystalline structure. Acidity study was carried out by adsorption indicator method. Found three surface groups with different values  $pK_a$  in all research samples near. It is established that copper-activation  $\text{ZnS}$  phosphors don't produce change in quality of the acidity surface. Only the change in quantity of surface groups (active centers) were detected. This effect was also detected by adding oxygen emitted in the process of  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  decomposition in this phosphor. It is generally assumed that oxygen participates in the mechanism of trapping in the phosphor crystalline structure. Oxygen is obligatory to create associated defects types:  $D_1((\text{V}_s\text{O}_s)^\times; (\text{Cu}_i\text{V}_s)^\cdot; (\text{Cu}_i\text{O}_s)^\times)$ ;  $D_2((\text{V}_s\text{Cl}_s)^\cdot; (\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{Cl}_s)^\times)$ .

At the result of the investigation at  $pK_a = +5,2$  corresponds to the associated defect  $D_1((\text{V}_s\text{O}_s)^\times; (\text{Cu}_i\text{V}_s)^\cdot; (\text{Cu}_i\text{O}_s)^\times)$  and  $pK_a = +6,4$  corresponds – defect  $\text{Cl}_s^\times$  and  $pK_a = +11,1$  –

УДК 644.2

Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.

© Северо-Кавказский государственный технический университет. <http://www.ncstu.ru>

defect  $V_s^\times$ . The models of associated defects in crystalline structure of ZnS:Cu long phosphorescent phosphor are presented.

УДК 644.2

Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.

© Северо-Кавказский государственный технический университет. <http://www.ncstu.ru>