

## ОЦЕНКА ДЕФЕКТНОЙ СИТУАЦИИ В ZnS:Cu ЛЮМИНОФОРЕ С ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ

Синельников Б.М., Зинченко В.А., Тарала В.А.

СевКавГТУ, г. Ставрополь, Россия

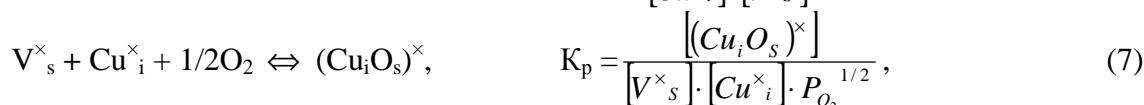
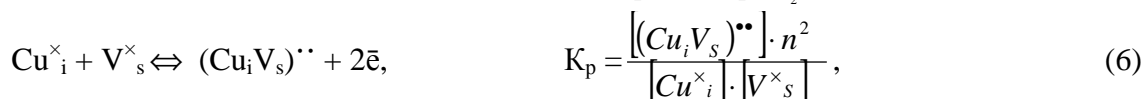
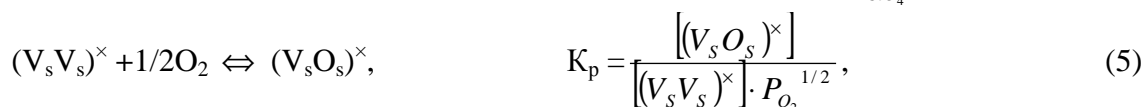
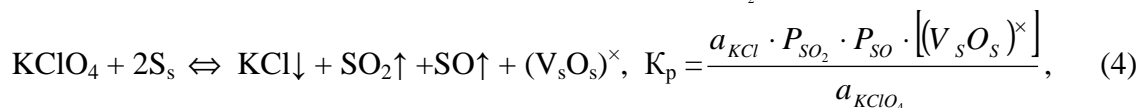
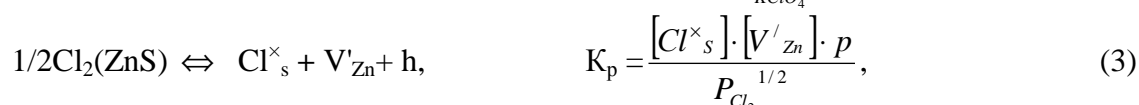
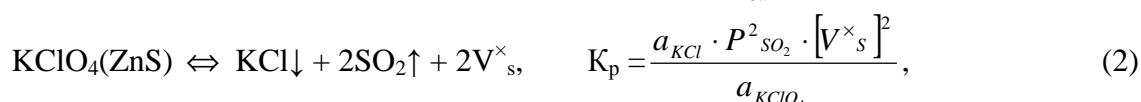
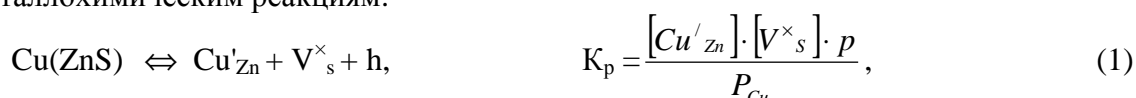
Существенным для получения ZnS:Cu люминофоров с длительным послесвечением является образование глубоких энергетических электронных ловушек. Известно, что формированию как глубоких, так и мелких ловушек, представляющих собой донорные дефекты, способствует кислород.

Поэтому, для выявления роли реагентов-окислителей в дефектообразовании в кристалле люминофора ZnS:Cu было проведено программное разложение спектров ТСЛ для образцов, прокаленных в различных условиях (по стандартной методике, с реагентом-окислителем и под слоем угля БАУ без окислителя) и с измененным составом шихты, на элементарные составляющие.

Полученные результаты позволяют выделить 6 донорных энергетических уровней во всех образцах. При этом, максимум термовысвечивания  $t_{\max 2} = 155$  К соответствует дефекту  $V_s^\times$ ,  $t_{\max 4} = 279$  К —  $Cl_s^\times$ ,  $t_{\max 5} = 313$  К —  $(Cu_{Zn}V)_s^\times$ . Нами показаны дефекты  $D_1$ ,  $D_2$ , для которых на основании экспериментальных данных, полученных методами ЭПР, РФЭС, ТСЛ, предложены наиболее вероятные типы ассоциатов:  $D_1((V_sO_s)^\times; (Cu_iV_s)^{\bullet\bullet}; (Cu_iO_s)^\times)$ ;  $D_2((V_sCl_s)^{\bullet\bullet}; (Cu_{Zn}Cl_s)^\times)$ .

В образцах люминофора с реагентом-окислителем происходит увеличение длительности послесвечения, что объясняется образованием в кристалле дополнительных донорных дефектов  $D_1((V_sO_s)^\times; (Cu_iV_s)^{\bullet\bullet}; (Cu_iO_s)^\times)$  с  $t_{\max 4} = 218$  К и  $Cl_s^\times$  при одновременном снижении количества  $V_s^\times$ . Большая концентрация  $V_s^\times$  и значительное уменьшение числа дефектов  $D_1((V_sO_s)^\times; (Cu_iV_s)^{\bullet\bullet}; (Cu_iO_s)^\times)$  и  $Cl_s^\times$  приводит к резкому уменьшению длительности послесвечения в образце люминофора, прокаленного под слоем угля БАУ.

Образование указанных дефектов может проходить в соответствии с кристаллохимическим реакциям:



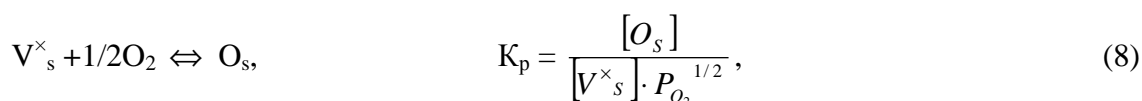
где:  $p$  – концентрация дырок,  $n$  – концентрация электронов.

УДК 644.2

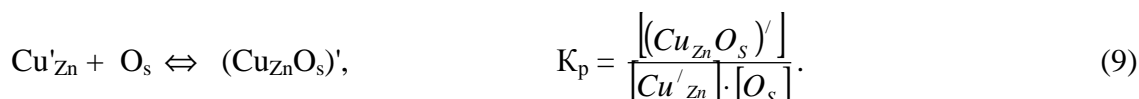
Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.

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

Уменьшение количества дефектов  $V_s^\times$  в образце с реагентом-окислителем, в отличие от образца, прокалённого под слоем угля БАУ, можно объяснить протеканием реакции



что, в свою очередь, приводит к образованию акцепторного дефекта  $(Cu_{Zn}O_s)'$ :



На основании полученных нами результатов построена энергетическая зонная диаграмма люминофора ZnS:Cu с реагентом-окислителем, согласно которой, послесвечение в исследуемом образце дают излучательные переходы:  $\lambda \approx 507$  нм:  $(V_s V_s)^\times - V'_{Zn}$ ;  $\lambda \approx 539$  нм:  $(V_s V_s)^\times - Cu'_{Zn}$ ;  $\lambda \approx 452$  нм:  $(V_s V_s)^\times - (Cu_{Zn}O_s)'$ ;  $\lambda \approx 507$  нм:  $V_s^\times - V'_{Zn}$ ;  $\lambda \approx 539$  нм:  $V_s^\times - Cu'_{Zn}$ ;  $\lambda \approx 452$  нм:  $V_s^\times - (Cu_{Zn}O_s)'$ , при этом длительности послесвечения способствует увеличение концентрации донорных дефектов с энергией  $E = 0,35$  эВ,  $E = 0,46$  эВ.

Образование большого количества донорных дефектов в полупроводнике может приводить к появлению подзоны. При высокой концентрации дефектов донорные подзоны перекрываются и вырождаются, вследствие чего эффективная оптическая ширина запрещённой зоны ( $E$ ) уменьшается примерно на 0,12 эВ, по сравнению со стандартным образцом, что хорошо согласуется с результатами, полученными по спектрам диффузного отражения и спектрам фото-ЭДС.

Таким образом, на основании проведённых физико-химических исследований оценена природа дефектов в кристалле люминофора и предложены модели ассоциатов. Эффект длительности послесвечения ZnS:Cu люминофора обусловлен увеличением концентрации донорных дефектов с энергией  $E = 0,35$  эВ,  $E = 0,46$  эВ и уменьшением количества дефектов с  $E = 0,26$  эВ в процессе синтеза образцов в окислительной атмосфере. При этом образованию дефектов  $D_1$ ,  $(Cu_{Zn}O_s)'$  и повышению их концентрации способствует кислород, выделяющийся при разложении реагентов-окислителей.

## A VALUE OF DEFECT SITUATION OF ZnS:Cu LONG PHOSPHORESCENT PHOSPHOR

Sinel'nikov B.M., Zinchenko V.A., Tarala V.A.

NCSTU, Stavropol', Russia

Green emitting copper-activated ZnS phosphors has been well known as a long phosphorescent phosphor. The phosphor has been prepared by heating ZnS of superpure grade in  $O_2(O)$  atmosphere. Oxygen was produced as a result of  $KClO_4$ ,  $NH_4NO_3$  decomposition. It is generally assumed that oxygen participates in the mechanism of trapping in the phosphor crystalline structure. In order to study mechanism of trapping which gives a long phosphorescent phosphor thermoluminescence research has been carried out. It is shown, that six donor associated defects exist in crystalline structure. Presence of oxygen in this phosphor is obligatory to create associated defects types:  $D_1((V_s O_s)^\times; (Cu_i V_s)''; (Cu_i O_s)^\times)$ ;  $D_2((V_s Cl_s)''; (Cu_{Zn} Cl_s)^\times)$ . In the present work crystalline chemical reactions are shown. As a result of complex physics-chemical investigation energy zone diagram is built.

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>