

УДК 546.22/.24:54.057:538.9

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ZnS:Cu, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ИСПАРЕНИЯ
В МАТРИЦЫ ПОРИСТОГО АНОДНОГО Al₂O₃****А.Н. Бельтюков¹, А.И. Чукавин¹, Р.Г. Валеев¹, А.Л. Тригуб^{2,1},
И.А. Елькин¹, В.В. Кривенцов³, Н.А. Мезенцев⁴**¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия²РНИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kriven@mail.ru

⁴Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 2 июня 2016 г.

В работе представлены результаты структурных исследований, выполненных методами EXAFS и РФА, нанокomпозитных систем на основе ZnS:Cu (5 и 10 ат.%), осажденного методом взрывного испарения в матрицы пористого анодного оксида алюминия. Данные композиты перспективны для применения в электролюминесцентных источниках света. Также представлены результаты исследований интенсивности излучения источников света в зависимости от частоты и амплитуды возбуждающего поля.

DOI: 10.15372/JSC20160716

К л ю ч е в ы е с л о в а: светоизлучающие нанокomпозиты, ZnS, EXAFS, РФА, структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Известно [1], что в легированном ZnS образуются области, состоящие из соединения Y_xS (Y = Cu, Mn, Cl). При этом образуются гетеропереходы типа Y_xS—ZnS, которые отвечают за излучение в видимой области спектра. Энергия излучаемых фотонов и, следовательно, длина волны зависит от типа примеси, а интенсивность – от их концентрации. В легированных ZnS атом Y может как замещать в решетке атом Zn, так и образовывать наноразмерные кластеры типа YS. Поскольку атомные радиусы легирующих элементов отличны от радиуса цинка, это приводит к изменению координационного окружения серы и цинка в таких материалах. Наиболее подходящим и эффективным методом исследования локального атомного строения материалов является спектроскопия рентгеновского поглощения (EXAFS — протяженные тонкие структуры спектров рентгеновского поглощения) [2]. Кроме того, внедрение легирующего элемента приводит к искажениям кристаллической решетки, что видно по сдвигу пиков на рентгеновских дифрактограммах и их уширению [3].

Ранее в работе [4] проведены исследования локальной атомной структуры порошков ZnS, легированных медью и марганцем. В процессе размола легированного сульфида цинка наночастицы CuS, содержащиеся в люминофоре, разрушаются, что приводит к уменьшению эффективности электролюминесценции. В работе [5] на основе EXAFS данных построены модели кристаллической решетки ZnS:Cu.

При создании электролюминесцентных источников света (ЭЛИС), как правило, формируются диэлектрические буферные слои [6]. Они необходимы для накопления (подобно конденсатору) заряда вблизи границы раздела диэлектрик/проводник, благодаря чему создается большая напряженность электрического поля между проводящими обкладками. Чем более развита поверхность диэлектрика, тем больше напряженность создаваемого поля [7]. Кроме того, диэлектрик, выполняя роль носителя наночастиц люминофора, может защитить материал от влияния внешних воздействий и тем самым повысить характеристики ЭЛИС. Также следует отметить, что формирование упорядоченного массива наноструктур материала люминофора одинакового размера и формы, может быть осуществлено направленным синтезом с использованием пористого анодного оксида алюминия (АОА). Это позволяет представить каждую наноструктуру в качестве отдельного излучателя света. При этом когерентное сложение излучения от каждого источника приведет к существенному увеличению интенсивности света [8].

Исследователями предложено большое количество методов заполнения материалом пор матрицы, например, электрохимическое осаждение, молекулярно-лучевая эпитаксия, газофазное осаждение и др. [9]. В предлагаемой работе для получения наноструктур в матрице АОА использован метод взрывного термического напыления материала [10].

В связи с вышесказанным, целью данной работы является синтез нанокомпозитов ZnS:Cu (5 и 10 ат.%) и проведение исследований их структурных и излучательных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы легированного медью (5 и 10 ат.%) сульфида цинка осаждались на пористую поверхность АОА (диаметр пор 80 нм) методом взрывного термического испарения порошка в условиях высокого (не хуже 10^{-5} Па) вакуума [10]. Матрицы были приготовлены по стандартной методике [11].

EXAFS исследования проводились на станциях структурного материаловедения Курчатовского центра синхротронного излучения (КИСИ) и EXAFS спектроскопии Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) в режиме выхода флуоресценции. Для монохроматизации излучения использовался кристалл Si(111). EXAFS спектры были получены на K -крае поглощения Zn ($E_K = 9660$ эВ). Обработку спектров проводили с помощью пакета программ Iffit [12].

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с Co возбуждением. Расшифровку дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных JSPDS. Спектры электролюминесценции регистрировали на спектрометре Renishaw InVia.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены нормированные осциллирующие части спектров рентгеновского поглощения и их Фурье-трансформанты, полученные для K -края поглощения образца Zn, легированного 5 % меди. Из рис. 2 видно, что первые максимумы Фурье-трансформант, соответствующие первой координационной сфере (Zn—S), имеют разные амплитуды для образцов ZnS:Cu@Al₂O₃ и ZnS:Cu на SiO₂ соответственно. Наблюдается, что положения атомов серы первой координационной сферы пленки ZnS:Cu, полученной осаждением на стеклянную подложку, сдвинуты в сторону больших R . Также на Фурье-трансформанте образца, полученного

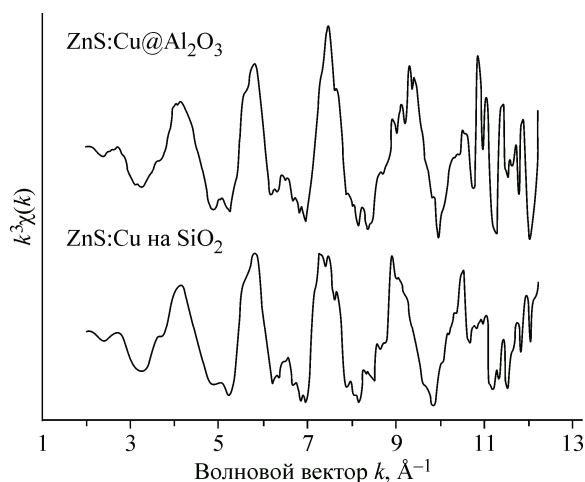


Рис. 1. Нормированные осциллирующие части EXAFS спектров на K -крае поглощения материала люминофора ZnS:Cu (5 %) @Al₂O₃ и образца сравнения ZnS:Cu (5 %) на SiO₂

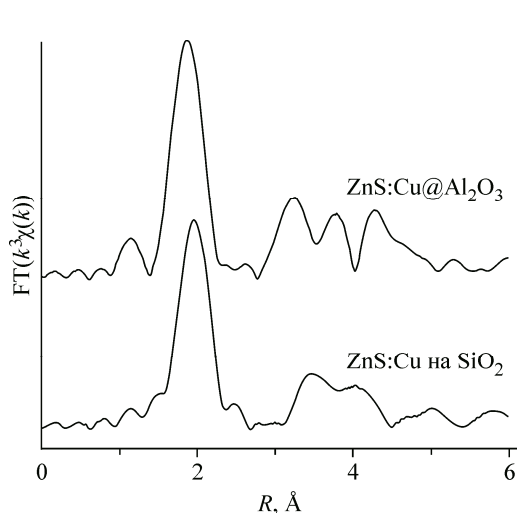


Рис. 2. Фурье-трансформанты нормированных осциллирующих частей EXAFS спектров

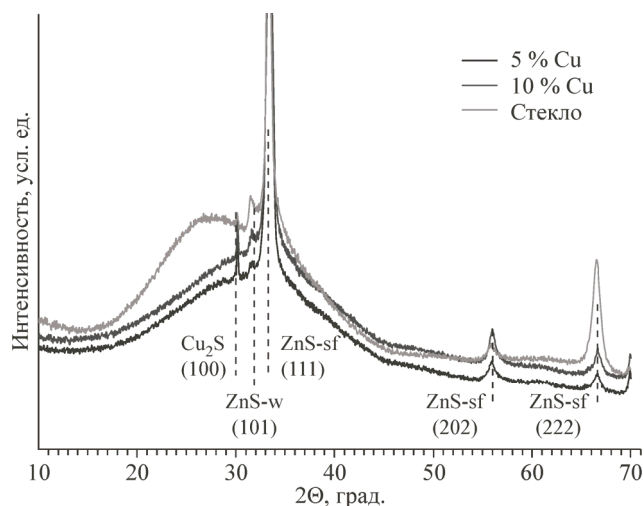


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов ZnS:Cu@Al₂O₃ с 5 и 10 ат.% содержанием Cu в сравнении с дифрактограммой пленки ZnS:Cu 5 % на стекле

осаждением на пористый Al₂O₃, явно выражены пики, соответствующие второй (Zn—Zn) и третьей (Zn—S) координационным сферам, их положение практически соответствует кристаллографическим параметрам [13]. Тогда как у пленки вторая и третья координационные сферы практически сливаются и так же, как и первая координационная сфера, смещены в сторону увеличения R . Такой вид Фурье-трансформант можно объяснить тем, что при осаждении на пористую поверхность атомы вещества, залетая в поры матрицы, не имеют возможности ее покинуть и конденсируются в них, образуя наноструктуры [14]. Тогда как при осаждении на гладкую поверхность атомы серы, поскольку имеют худшую адгезию из-за меньшей массы по сравнению с цинком и медью, и могут рассеиваться обратно в окружающее пространство, что ведет к ухудшению стехиометрии и искажениям кристаллической решетки.

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов нанокompозитов ZnS:Cu (5 и 10 ат.%), полученных осаждением на матрицы АОА с диаметром пор 80 нм в сравнении с пленкой, осажденной на стекло. Присутствуют как кубическая (сфалерит), так и гексагональная (вюрцит) фазы сульфида цинка, также наблюдается пик (100) сульфида меди, интенсивность которого растет с увеличением концентрации меди с 5 до 10 %. У образцов наблюдаются аморфные галло в области от 22 до 42°. Это закономерно, поскольку как стекло, так и матрицы оксида алюминия находятся в аморфном состоянии.

Были также проведены исследования генерационных характеристик ЭЛИС, сформированных на основе нанокompозитов состава ZnS 5 ат.% Cu. Получены зависимости относительной интенсивности свечения от амплитуды и частоты возбуждающего поля. На рис. 4 представлены спектры люминесценции, полученные при возбуждении электрическим полем с частотой 60 Гц и различных амплитудах возбуждающего поля. Наблюдается максимум с длиной волны около 540 нм, при этом интенсивность излучения растет с увеличением амплитуды возбуждающего поля, что просуммировано на рис. 5. Также на рис. 6 видно, что интенсивность света растет с увеличением частоты возбуждающего поля при фиксированной амплитуде возбуждающего поля. За излучение с указанной выше длиной волны ответственно рассеяние носителей заряда на дефектных уровнях t_2 меди. Представленные закономерности вполне укладываются в текущие представления о природе электролюминесценции в переменном электрическом поле [6].

Таким образом, проведены EXAFS и рентгенодифракционные исследования структуры нанокompозитных систем ZnS:Cu@Al₂O₃ в сравнении с пленками ZnS:Cu, осажденными методом взрывного испарения на гладкую поверхность SiO₂. Показано, что материал, осажденный на матрицы анодного Al₂O₃, обладает лучшим локальным упорядочением атомов в ближайшем

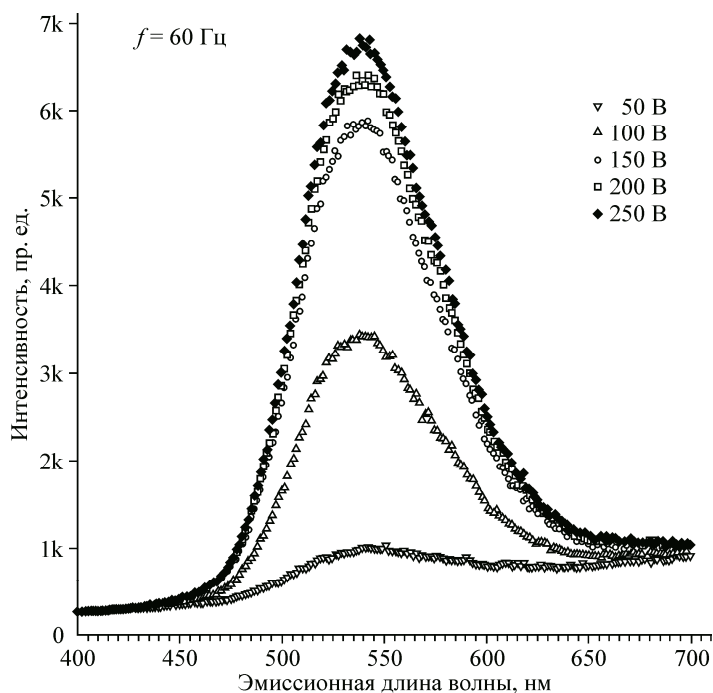


Рис. 4. Спектры электролюминесценции ЭЛИС на основе образца ZnS:Cu@Al₂O₃ с 5 ат.% содержанием меди, снятые при различных амплитудах возбуждающего электромагнитного поля

окружении Zn. Это подтверждает предположения, высказанные ранее для нелегированного ZnS, о возможном механизме осаждения материала на пористые матрицы оксида алюминия [14]. Также показано, что в полученных образцах присутствует фаза Cu₂S, благодаря наличию которой происходит рассеяние носителей заряда на уровнях t_2 меди, что приводит к свечению ЭЛИС с длиной волны около 540 нм. В дальнейшем планируется провести систематические исследования подобных источников света, отличающихся геометрическими характеристиками матрицы и составом нанокompозита.

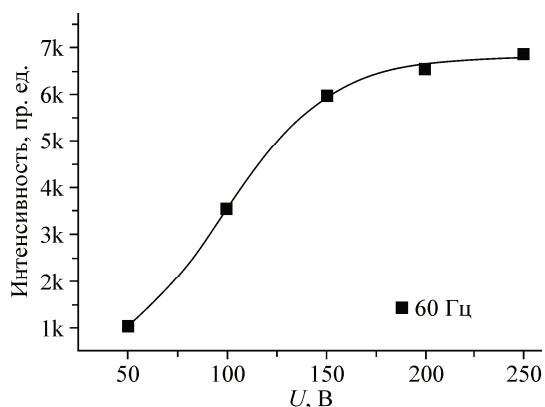


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения ЭЛИС на основе образца ZnS:Cu@Al₂O₃ с 5 ат.% содержанием меди от амплитуды возбуждающего поля с частотой 60 Гц. Для построения графика использовалось положение максимума с длиной волны 540 нм

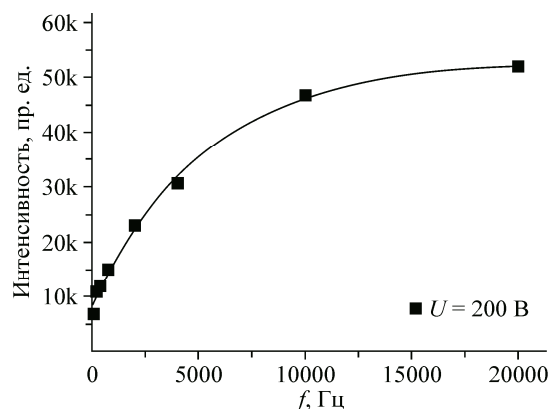


Рис. 6. Зависимость интенсивности излучения ЭЛИС на основе образца ZnS:Cu@Al₂O₃ с 5 ат.% содержанием меди от частоты возбуждающего поля с амплитудой 200 В. Для построения графика использовалось положение максимума с длиной волны 540 нм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-19-10002).

При проведении работы использовалось оборудование инфраструктуры ЦКП "СЦСТИ" на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldberg P., Nickerson R.* // J. Appl. Phys. – 1963. – **34**. – P. 1601.
2. *Кочубей Д.И.* EXAFS спектроскопия в катализе. – Новосибирск: Наука, 1992.
3. *Hasanzadeh J., Taherkhani A., Ghorbani M.* // Chin. J. Phys. – **51**, N 3. – P. 540 – 550.
4. *Medling S., France C., Balaban B., Kozina M., Jiang Y., Bridges F., Carter S.A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. – **44**. – P. 205402.
5. *Warkentin M., Bridges F., Carter S.A., Anderson M.* // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – P. 075301.
6. *Верецагин И.К., Ковалев Б.А., Косяченко Л.А., Кокин С.М.* Электролюминесцентные источники света. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
7. *Yang Y., Huang J.M., Liu S.Y., Shen J.C.* // J. Mater. Chem. – 1997. – **7**. – P. 131.
8. *Botez D., Scifres D.R.* Diod Laser Arrays. – N.Y.: Cambridge University Press, 2005.
9. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007.
10. *Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. – 2007. – № 1. – С. 41.
11. *Masuda H., Satoh M.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – **35**. – L126.
12. *Newville M.* // J. Synchrotron Rad. – 2001. – **8**. – P. 322.
13. *Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Гильмутдинов Ф.З., Романов Э.А., Деев А.Н., Кривенцов В.В., Мезенцев Н.А., Чукавин А.И.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, Прилож. – С. S184.
14. *Valeev R., Romanov E., Beltukov A., Mukhgalin V., Roslyakov I., Eliseev A.* // Phys. Stat. Sol. C. – 2012. – **9**. – P. 1462.