

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка  
Фізико-математичний факультет  
Кафедра фізики

**Дипломна робота (проект)**  
магістра

**з теми: «ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ І СТРУКТУРНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ»**

***Виконав:***

студент 2 курсу Fb1-M17 групи  
спеціальності 014 Середня освіта  
(Фізика)

***Юзик Микола Антонович***

***Керівник:***

кандидат фізико-математичних  
наук, доцент, доцент кафедри  
фізики

***Оптасюк С.В.***

***Рецензент:***

доктор педагогічних наук,  
професор, завідувач кафедри МВФ і  
ДТОГ

***Атаманчук П.С.***

**Кам'янець-Подільський – 2018 р.**

## ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Оптичні характеристики кристалофосфорів.....	6
1.1. Фізичні характеристики ZnS та типи точкових дефектів.....	6
1.2. Люмінесцентні характеристики кристалофосфорів.....	11
1.3. Вплив домішок на спектри випромінювання кристалофосфорів...	30
Розділ 2. Методи дослідження спектральних характеристик люмінофорів.....	34
Розділ 3. Люмінесцентні характеристики ZnS з домішкою Ga .....	37
3.1. Легування ZnS галієм.....	37
3.2. Люмінесцентні характеристики ZnS:Ga.....	38
3.3. Вплив пасивації поверхні на спектральні характеристики.....	42
4.4. Термодинаміка формування власних та домішкових дефектних станів в ZnS.....	46
Розділ 4. Люмінесцентні характеристики ZnS:Cu.....	54
Фотолюмінесценція ZnS:Cu, отриманого різними методами.....	54
4.2. Вплив концентрації Cu на люмінесценцію ZnS:Cu.....	57
4.3. Вплив концентрації Cu на парамагнітні властивості ZnS:Cu.....	61
Висновки.....	66
Список використаної літератури.....	67

## Вступ

**Актуальність.** В зв'язку з розвитком мобільної електроніки в даний час спостерігається активне розширення сфери практичного використання люмінесцентних джерел світла на основі порошкових електролюмінофорів змінного струму. Дані джерела застосовуються для підсвічування рідкокристалічних дисплеїв в різних електронних приладах: мобільних телефонах, кишенькових персональних комп'ютерах і др. Серед електролюмінофорів найбільш високою яскравістю і стабільністю володіють цинксульфідні люмінофори зеленого кольору світіння. В той же час у зв'язку з появою мобільної електроніки з електролюмінесцентним підсвічуванням екрану з'явилася потреба в розширенні гамми кольорів, зокрема, розробки пристроїв синього кольору світіння підвищеної яскравості і стабільності, що працюють при зниженій напрузі. Проте при синтезі електролюмінофорів, що задовольняють сучасним вимогам, виникає ряд проблем, які пов'язані з недостатністю даних про вплив таких параметрів, як температурний режим, атмосфера синтезу і ін., на електрооптичні властивості люмінофорів, їх ефективність і дефектну структуру.

**Мета роботи:** дослідження процесів формування випромінювальних центрів та люмінесценції кристалофосфорів на основі ZnS.

В роботі вирішувалися наступні завдання:

— Дослідження впливу умов синтезу, зокрема атмосфери і інших чинників, на склад, досконалість кристалічної структури і електрооптичні властивості електролюмінофорів.

— Вивчення впливу концентрації легуючої домішки Si на характеристики фотолюмінесценції і електронного парамагнітного резонансу зразків ZnS, отриманих методом самопоширюваного високотемпературного синтезу.

— Дослідження впливу легуючої домішки Ga на люмінесцентні характеристики ZnS, а також вивчення процесів дифузії і вбудовування

атомів Ga в ґратку порошку сульфїду цинку, у тому числі роль кисню в цих процесах.

**Об'єкт дослідження:** порошковий ZnS легований Cu або Ga.

**Предметом досліджень** є процеси формування центрів випромінювання та парамагнітних центрів у сульфїді цинку при легуванні. Фотолюмінесцентні та парамагнітні властивості отриманих матеріалів.

**Методи досліджень.** Методи фотолюмінесцентної та растрової електронної мікроскопії.

**Робоча гіпотеза** передбачає, що технологічні режими синтезу кристалофосфорів, технологічні обробки, а також дефектний склад кристалофосфорів є визначальними критеріями, що впливають на властивості люмінесцентні властивості сульфїду цинку.

**Наукова новизна:**

- Легування міддю ZnS, який отримано промисловим сірководневим методом, та ZnS, що отриманий високотемпературним самопоширюваним методом, призводить до перерозподілу інтенсивності смуг однієї природи в спектрах ФЛ. Показано, що для ZnS люмінофорної чистоти в спектрі ФЛ домінує смуга з  $\lambda_{\max} \sim 455$  нм, а для ZnS, що отриманий високотемпературним самопоширюваним методом – домінує смуга з  $\lambda_{\max} \sim 510$  нм.
- Встановлено, що відпал порошкового ZnS разом з металічним галієм призводить до адсорбції галію на поверхні частинок ZnS, без його подальшої дифузії в об'єм. Наступна пасивація відпаленого матеріалу в атмосфері, яка містить кисень, призводить до дифузії галію адсорбованого на поверхні ZnS в об'єм частинок ZnS.

**Практичне значення** полягає у тому, що отримані результати будуть використовуватися у подальших наукових дослідженнях лабораторії напівпровідників:

- Розроблена лабораторна технологія синтезу ефективних і стабільних електролюмінофорів з регульованими кольорними координатами відповідно до потреб ринку.
- Синтезовані електролюмінофори використані в дослідних зразках гнучких електролюмінесцентних дисплеїв синього і зеленого кольорів світіння з високими світлотехнічними характеристиками.

**Структура і обсяг магістерської роботи.** Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури. Бібліографічний список складається з 49 найменувань. Загальний обсяг магістерської роботи становить 70 сторінка тексту. В роботі приведено 25 рисунків та 2 таблиці.

## Висновки

В процесі виконання дипломної роботи проведена низка досліджень люмінесцентних характеристик ZnS, який легований доміками Ga та Cu. Результатом виконання магістерської роботи є:

- Встановлено характер взаємодії елементарного галію з порошкоподібним сульфідом цинку при їх спільному відпалі. Спільний відпал ZnS з металічним галієм призводить до адсорбції Ga на поверхні частинок ZnS, без проникнення його в об'єм ZnS. Пасивація в атмосфері, відпаленого ZnS спільно з Ga, призводить до активації дифузії адсорбованого Ga на поверхні ZnS в його об'єм.
- Встановлено, що легування міддю ZnS, який отримано промисловим сірководневим методом та ZnS, що отриманий високотемпературним самопоширюваним методом приводить перерозподілу інтенсивності смуг однієї природи в спектрах ФЛ.
- Встановлено, що при збільшенні концентрації введеного Cu в ZnS певна частина атомів міді, окрім формування випромінювальних центрів, що включають  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^+$ , типи фаз  $\text{Cu}_2\text{S}$  і  $\text{CuS}$ , бере участь у формуванні складніших утворень.
- Показано, що при  $N_{\text{Cu}} > 0.3$  ваг.% відбувається кластеризація іонів міді з утворенням комплексів, до складу яких входить велике число іонів міді.

Результати магістерської роботи будуть використані при вивченні розділів «Фізика твердого тіла» та «Квантова теорія» у загальному курсі фізики, у новій навчальній дисципліні «Фізика низькорозмірних систем» (7 семестр), вивчення якої розпочнеться з наступного навчального року.

## Список використаної літератури

1. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. — М.: Наука, 1987.
2. Фок М.В. Ширина запрещенной полосы и эффективный заряд иона в кристаллической решетке ZnS / М.В. Фок // ФТТ. — 1963. — Т. 5, № 6. — С. 1489-1495.
3. Бундель А.А. Некоторые вопросы химии сульфидных люминофоров / А.А. Бундель, А.И. Русанова // Мат.-лы V совещ. по люминесценции. — Тарту, 1957. — С. 30-42.
4. Георгобиани А.Н. Физика соединений  $A^2B^6$  / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. — М.: Наука, 1986. — 320 с.
5. Оптические свойства полупроводников: справочник / [Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. и др.]. — Киев: Наук. думка, 1987. — 607 с.
6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / Гурвич А.М. — М.: Высш. школа, 1982. — 376 с.
7. Георгобиани А.Н. Люминесценция ионно-легированных кристаллофосфоров группы  $A^2B^6$  / А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский // Изв. АН СССР. Сер. Физ. — 1984. — Т. 43, № 6. — С. 1179-1185.
8. Громов Л.А. Влияние предварительной обработки сульфида цинка на формирование центров свечения и на образование элементарного цинка в самоактивированных ZnS-люминофорах / Л.А. Громов, В.А. Осипов // ЖФХ. — 1969. — Т. 63, № 6. — С. 1482-1487.
9. Илюхина З.П. Приготовление кристаллов сульфида цинка и природа голубого свечения самоактивированного ZnS / З.П. Илюхина, Е.И. Панасик, В.Ф. Туницкая, Т.Ф. Филина // Тр. ФИАН СССР. — М.: Наука, 1972. — Т. 59. — С. 38-63.
10. Бочков Ю.В. Фотолюминесценция сульфида цинка с ионно-имплантированной примесью неона / Ю.В. Бочков, З.П. Илюхина, Л.С. Лепнев, В.Ф. Туницкая // ЖПС. — 1979. — Т. 30, № 2. — С. 263-266.

11. Nicholls J.S. Spin-dependent donor-acceptor pair recombination in ZnS crystals showing the self-activated emission / J.S. Nicholls, J.J. Davis, B.C. Cavenott // J. Phys. C. Solid. State. Phys. – 1979. – Vol. 12. – P. 361-381.
12. Гутан В.Б. К вопросу о природе голубой полосы люминесценции ZnS-I / В.Б. Гутан, А.В. Лавров // Краткие сообщения по физике. – 1979. – № 10. – С. 9-12.
13. Георгобиани А.Н. Исследование дефектообразования в монокристаллах ZnS при ионной имплантации компонентов соединения / А.Н. Георгобиани, Б.П., Дементьев, М.Б. Котляревский, П.Е. Рамазанов // Изв. вузов. Физика. – 1977. – № 10. – С. 61-67.
14. Авен М. Физика и химия соединений  $A^2B^6$  / М. Авен, Д.С. Пренер; пер с англ., под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
15. Пека Г.Г. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Пека Г.Г., Коваленко В.Ф., Куценко В.Н. – К.: Техніка, 1986. – 152 с.
16. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева / М.В. Фок // Тр. ФИАН. – 1972. – Т. 59. – С. 3-24.
17. Голубева Н.П. О центрах люминесценции самоактивированного ZnS и ZnS-O,Cu / Н.П. Голубева, М.В. Фок, А.В. Лавров // Труды ФИАН. – 1983. – Т. 138. – С. 157-165.
18. Prener J.S. Activator Systems in Zinc Sulfide Phosphor / J.S. Prener, F.E. Williams // J. Electrochem. Soc. – 1956. – Vol. 103, № 6. – P. 342-346.
19. Архангельский Г.Е, Григорьев И.Н., Лавров А.В., Фок М.В. Труды ФИАН, 164, 103 (1985).
20. Нымм У.Х. Деп. ВИНТИ. №4219-80, 127 (1980)
21. Громов Л.А., Трофимов В.А. ЖФХ. LV(10), 2629 (1981)
22. Shionoya S., Kobayashi Y., Koda T. J. Phys. Soc. Jap., 20, 2046 (1965).
23. Shionoya S. Int. Conf. on II-VI Semiconducting Compounds. (New-York , Amsterdam, 1967.) p.1.



24. Suzuki A., Shionoya S. *J. Phys. Soc. Jap.*, 31, 1462 (1971).
25. Birman J.L. *Proc. Int. Conf. on Luminesc. (Budapest, 1969)* p.919.
26. W. van Gool, Cleiren A.P., Keyligers H.J.M. *Philips Res. Rep.*, 15, 254 (1960).
27. Козицький С.В, Писарський В.П., Поліщук Д.Д. *Фізика і хімія твердого тіла*, 4(4), 749 (2003).
28. Букке Е.Е., Вознесенская Т.И., Голубева Н.П., Горбачёва Н.А., Илюхина З.П., Панасюк Е.И., Фок М.В. *Труды. ФИАН*. 59, 25 (1972).
29. Казянкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. *Неорганические люминофоры* ( -Л.: Химия, 1975) 192 с.
30. Clerjaud B., Gélinau A. *Phys. Rev. B*. 16(1), 82 (1977).
31. Holton W.C., De Wit M., Watts R.K., Estle T.L., *J. Phys. and Chem. Solids*, 30(4), 963 (1969).
32. Верещагин И.К., Ковалёв Б.А., Косяченко Л.А., Кокин С.М. *Электролюминесцентные источники света* (М.: Энергоатомиздат, 1990). 200с.
33. Berger R., Bissey J.C., Kliava J., Daubric H. and Estournes C. *J. Magn. Magn. Mater.* 234, 535 (2001).
34. Folly W.S.D., R. S. de Biasi, *Braz. J. Phys.* 31, 398 (2001).
35. Janis Kliava, Rene Berger, *J. Magn. Magn. Mater.* 205, 328 (1999).
36. Konchits, Motsnyi F.V., Petrov Yu.N., Kolesnik S.P., Yefanov V.S., Terranova M.L., Tamburri E., Orlanducci S., Sessa V., Rossi M. *JAP* 100, 124315 (2006).
37. Noginova N., Chen F., Weaver T., Giannelis E.P., Bourlinos A.B., Atsarkin V.A., *J. Phys.: Condens. Matter.* 19, 246208 (2007).
38. Warkentin M., Bridges F., Carter S.A., Anderson M, *Phys. Rev. B*. 75, 075301 (2007).
39. José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, Teofilo Rojo, *Nano Lett.* 8 (2), 661 (2008).
40. Grasser R. *Rewersible Blan–Grün Umwandlug der Lumineszenz selbstaktivierter Zinksulfide* / R. Grasser, A. Scharmman, W. Schwedes // *Z. Phys.* – 1975. – Vol. 20, № 2. – P. 235.

41. Харламов В.Ф. Рекомбинация преадсорбированных радикалов на поверхности твердых тел в среде диссоциированного углекислого газа и сопутствующие эффекты / В.Ф. Харламов, Л.Ю. Фроленкова, Т.С. Рогожина // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 90-94.
42. Робертс М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М.: Мир, 1981. – 539 с.
43. Птушинский Ю.Г. Кинетика адсорбции газа на поверхности металлов / Ю.Г. Птушинский, В.А. Чуйков // Поверхность: физика, химия, механика. – 1992. – № 9. – С. 5-26.
44. Зингуил Э. Физика поверхности / Зингуил Э. – М.: Мир, 1990. – 536 с.
45. Жермен Ж. Гетерогенный катализ / Жермен Ж. – М.: Изд-во иностр. лит.-ры, 1961. – 258 с.
46. Абдуллаев Г.Б. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах / Г.Б. Абдуллаев, Т.Д. Джафаров. – М.: Атомиздат, 1980. – 280 с.
47. Атомная диффузия в полупроводниках / [под ред. Д. Шоу; пер. с англ. С.Н. Горина, О.В. Матвеева; под ред. Г.Ф. Воронина, В.П. Зломанова]. – М.: Мир, 1975. – 684 с.
48. Нестеренко Б.А. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников / Б.А. Нестеренко, О.В. Снитко. – К.: Наук. думка, 1983. – 264 с.
49. Электронные явления на поверхности полупроводников / [Ляшенко В.И., Литовченко В.Г., Степко И.И. и др.]. – К.: Наук. думка, 1968. – 400 с.