

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка

Фізико-математичний факультет

Кафедра фізики

Дипломна робота (проект)

магістра

з теми: **«Дослідження люмінесцентних характеристик
полікристалічних кристалофосфорів на основі халькогенідних
матеріалів»**

Виконав:

Магістрант 2 курсу F1-M20p групи
спеціальності 014 Середня освіта
(Фізика)

***Марчишин Анатолій
Анатолійович***

Керівник:

кандидат фізико-математичних
наук, доцент
Оптасюк С.В.

Рецензент:

доктор технічних наук, доцент
Іванюк В.А.

Кам'янець-Подільський – 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ I. ЗАРОДЖЕННЯ І РІСТ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	6
1.1. Утворення кристалічних зародків.....	6
1.2. Швидкість росту кристалів.....	14
1.3. Вирощування напівпровідникових кристалів.....	17
1.4. Підготовка технологічних експериментів.....	19
1.5. Проведення процесу синтезу та вирощування кристалів.....	20
РОЗДІЛ II. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КРИСТАЛОФОСФОРІВ НА ОСНОВІ ZnS.....	23
2.1. Структурні особливості ZnS.....	23
2.2. Методика експерименту.....	26
2.3. Люмінесцентні характеристики кристалофосфорів ZnS.....	28
2.4. Люмінесценція сульфїду цинку отриманого з парової фази.....	35
2.5. Вплив домішки Cu на люмінесцентні характеристики ZnS.....	42
РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРОЗМІРНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ.....	49
3.1. Фотолюмінесцентні дослідження нанорозмірного ZnS.....	49
3.2. Дослідження метричних параметрів квантових точок CdSe оптичними методами.....	54
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	59

Вступ

Починаючи з середини 20 століття і до теперішнього часу спостерігається підвищений інтерес до дослідження фізичних властивостей низькорозмірних матеріалів і структур. Зменшення розмірів матеріалів, що використовуються в мікроелектроніці, призводить до зростаючої ролі поверхні, яка починає вносити все більш вагомий внесок у властивості напівпровідникових об'єктів при пониженні їх розмірності. Домінування на певному етапі властивостей матеріалу, що визначаються впливом його поверхні, призводить до виникнення в ньому квантово-розмірних ефектів. Зокрема, при розгляді і вивченні властивостей мезо- та наноматеріалів необхідно враховувати також можливість зміни властивостей у поверхневій області матеріалу внаслідок мікроструктурних перетворень під дією зовнішніх впливів. Можливість управління властивостями матеріалів на межі мезо- та наноматеріалів у поєднанні з мікроструктурними перетвореннями в приповерхневому шарі сприяє все більш широким перспективам використання матеріалів такого роду.

У зв'язку з високою потребою в засобах відображення інформації і їх активним розвитком цинк-сульфідні люмінофори користуються все більшим попитом. У той же час розширення сфери їх застосування висуває ряд жорстких вимог до їх характеристик, серед яких відтворюваність і стабільність спектральних характеристик, висока яскравість світіння, дешевизна виготовлення, отримання високоефективних низькорозмірних люмінофорів і звичайно ж, отримання люмінофорів з певними спектральними характеристиками. Тому при синтезі люмінофорів, які задовольняють сучасним вимогам, виникає необхідність отримання додаткових даних про вплив таких параметрів як температурний режим, вплив зовнішніх дій та ін. на електрооптичні властивості люмінофорів, їхню ефективність і деградаційні процеси. Крім того, для подальшого вдосконалення технології люмінофорів і виробів на їхній основі, як вже

зазналось, велике значення має дослідження поверхневих властивостей люмінофору, які в більшості визначають електрофізичні процеси в твердому тілі. Пошук закономірностей зміни поверхневих властивостей люмінофору в залежності від умов синтезу і кореляцій цих властивостей з електрооптичними характеристиками люмінофорів дозволить суттєво підвищити ефективність люмінесценції.

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.

Також одним з важливих напрямів є створення оптичних і сцинтиляційних матеріалів з широким комплексом функціональних властивостей для комп'ютерної томографії, цифрової рентгенівської і гамма-радіографії, дефектоскопії, нейтронної спектрометрії, для створення твердотільних лазерних джерел світла з перестроюванням частотою випромінювання, нових типів нелінійно-оптичних і люмінесцентних матеріалів.

Таким чином, **актуальність роботи** визначається з однієї сторони,

необхідністю розвитку уявлень про фізичні процеси в напівпровідникових матеріалах, а з іншої – перспективами використання даних матеріалів як для створення джерел випромінювання, так і для розробки різноманітних оптоелектронних приладів на їх основі.

Мета дослідження – синтезувати полікристалічний сульфід цинку для оптоелектронних приладів та дослідити його люмінесцентні характеристики, а також дослідити вплив атмосфери та домішок на оптичні характеристики ZnS.

Завдання дипломної роботи:

- проаналізувати основні теоретичні надбання, присвячені росту кристалів з парової фази.
- відпрацювання технологічних умов синтезу та дослідження окремих фізичних властивостей.
- визначити основні напрямки роботи по вдосконаленню методу, прогнозування структури і властивостей полікристалів сульфиду цинку.
- дослідити оптичні властивості отриманих зразків.

Об'єктом дослідження виступив полікристалічний та нанорозмірний сульфід цинку.

Предметом дослідження є дослідження основних фізичних параметрів зразків – елементного складу, морфології поверхні та люмінесцентних характеристик; дослідження впливу атмосфери на люмінесцентні характеристики кристалів, а також дослідження деградаційних процесів в матеріалі.

Робота складається з трьох розділів, вступу, висновків, списку використаної літератури. Загальний обсяг роботи складає 71 сторінку та 27 рисунків, список використаної літератури налічує 44 джерел.

ВИСНОВКИ

В процесі виконання дипломної роботи проведена низка технологічних досліджень та вимірювань характеристик сполуки ZnS. Впорядкований аналіз літературної інформації щодо вивчення технології експерименту з вирощування кристалів сульфід цинку, а також їх практичного значення;

❖ Досліджено спектри люмінесценції, а також вплив на люмінесцентні характеристики доступу атмосфери. Проведений теоретичний аналіз отриманих спектральних залежностей.

❖ Встановлено, що всі зразки володіють ефективною люмінесценцією в синьо-зеленій області спектру, також дослідження показали, що деградаційні процеси, які протікають в матеріалі призводять тільки до перерозподілу інтенсивності випромінювання між існуючими центрами випромінювання.

❖ Досліджено спектри фотолюмінесценції та спектри збудження люмінесценції низькорозмірного ZnS з домішкою Cu, який отриманий методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Показано, що для нанорозмірного ZnS:Cu у спектрах збудження люмінесценції спостерігається зміщення смуги, зумовленої фундаментальною зоною в короткохвильову область.

❖ Показано, що обробка поверхні призводить до гасіння смуги = 450 нм у спектрах збудження люмінесценції.

❖ Методом високотемпературного синтезу отримано нанорозмірний ZnS:Cu, при цьому встановлено, що обробка нанорозмірного ZnS:Cu в етиловому спирті призводить до зміни поверхневих станів матеріалу.

❖ Отримані результати будуть використані у наукових дослідженнях кафедри фізики та при вивченні курсів «Фізика твердого тіла», «Сучасні питання фізики та енергетики», «Фізика напівпровідників»

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – М.: Наука, 1987. – 200 с.
2. Smith P.L. The high-pressure structures of zinc sulphide and zinc selenide / P.L. Smith, J.E. Martin // *Phys. Lett.* – 1965. – Vol. 19, № 7. – P. 541-543.
3. 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.
4. Оптические свойства полупроводников: справочник / [Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. и др.]. – Киев: Наук. думка, 1987. – 607 с.
5. Klasens H.A. On the Nature of Fluorescent Centers and Traps in Zinc Sulfide / H.A. Klasens // *J. Electrochem. Soc.* – 1953. – Vol. 100, № 2. – P. 72-80.
6. Lambe J. Model for Luminescence and photoconductivity in the Sulfides / J. Lambe, C. Klick // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 98, № 4. – P. 909-914.
7. Лашкарев В.Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейкман М.К. – Киев: Наук. думка, 1981. – 264 с.
8. 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.
9. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / Гурвич А.М. – М.: Высш. школа, 1982. – 376 с.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Логинов Ю.Ю. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A^2B^6 / Логинов Ю.Ю., Браун П.Д., Дьюроуз К. – М.: Логос, 2003. – 302 с.
17. Prener J.S. Self-Activation and Self-Coactivation in Zinc Sulfide Phosphors / J.S. Prener, F.E. Williams // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol. 25. – P. 361-366.
18. Prener J.S. The Luminescent Center in Self-Activated ZnS Phosphors / J.S. Prener, D.J. Weil // J. Electrochem. Soc. – 1959. – Vol. 106. – P. 409-414.
19. Shinoya S. Decay characteristics of luminescence in ZnS phosphors by pulse light excitation / S. Shinoya, K. Era, H. Katayama // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – Vol. 26. – P. 697-709.
20. Koda T. Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS: Cl Single Crystals / T. Koda, S. Shionoya // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136. – P. 541.
21. Авен М., Пренер Д.С. Физика и химия соединений A^2B^6 Пер с англ. / С.А. Медведева, -М.: Мир, 1970. -624с.
22. Birman J.L. Electronic Energy Bands in ZnS: Potencial in zincblende and Wurtrite / J.L. Birman // Phys. Rev. -1958. -V. 109, N3. -P. 810-817.

23. 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.
24. Георгобиани А.Н., Физика соединений A₂B₆ / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман –М.: Наука. 1986. -320с.
25. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. и др. Оптические свойства полупроводников. Справочник. –Киев: Наукова думка, 1987. -607с.
26. Schon M. Zum Lieuchtmehanismus der Kristallphosphore / M. Schon // Zeitschrift fur physic. -1942. b.119, N7-8. –P. 463-471.
27. Klasens H.A. On the Nature of Fluorescent Centers and Traps in Zinc Sulfide / H.A. Klasens // J. Electrochem. Soc. -1953. –V. 100,N2. –P. 72-80.
28. Lambe J. Model for Luminescence and photoconductivity in the Sulfides / J.Lambe, C.C. Klick // Phys. Rev. -1955. –V. 98, N4. –P. 909-914.
29. Prener J.S. Activator Systems in Zinc Sulfide Phosphor / J.S. Prener, F.E. Williams // J. Electrochem. Soc. -1956. –V. 103, N6. –P. 342-346.
30. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А.М. Гурвич. -М.: Высшая Школа, 1982. – 376с.
31. Георгобиани А.Н. и др. // Тр. ФИАН СССР М.: Наука. -1972. –Т.59 –С. 38-63.
32. Prener J.S. Self-Activation and Self-Coactivation in Zinc Sulfide Phosphors / J.S. Prener, F.E. Williams // J. Chem. Phys. -1956. –V. 25. –P. 361.
33. Prener J.S. The Luminescent Center in Self-Activated ZnS Phosphors / J.S. Prener, D.J. Weil // J. Electrochem. Soc. -1959. –V. 106. –P. 409-414.
34. Shinoya S. Decay characteristics of luminescence in ZnS phosphors by pulse light excitation / S. Shinoya, K. Era, H. Katayama // J. Phys. Chem. Solids. -1965. –V. 26. –P. 697-709.
35. Koda T. Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS: Cl Single Crystals / T. Koda, S. Shionoya // Phys. Rev. -1964. –V. 136.-P.541.
36. Пека Г.Г. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г.Г. Пека, В.Ф. Коваленко,

В.Н. Куценко. -К.: Техніка, 1986.-152с.

37. Акгурин Р.Х., Андрианов Д.Г., Бермин Л.С. и др./ Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под. ред. Фистуля В.И.-М.:Металлургия, 1987.-232с.
38. Lifshitz E. Optical properties of CdSe nanoparticle film prepared by chemical deposition and sol-gel method / E. Lifshitz, I. Dag, I. Litvin, G. Hodes, S. Gorer, R. Reisfeld, M. Zelner // Chem. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 288. – P. 188-196.
39. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38, № 14. – P. 9797-9805.
40. Wang Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters / Y. Wang, N. Herron // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 3. – P. 7253-7255.
41. Murray B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / B. Murray, M.G. Norris, D.J. Bawendi // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 8706-8715.
42. Wang Y. PbS in polymers. From molecules to bulk solids / Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87. – P. 7315-7322.
43. Дмитрук І.М. Спектроскопія елементарних збуджень в об'ємних кристалах і наночастинках прямозонних напівпровідників: дис. ... доктора фіз.-мат. наук: 01.04.05 / Дмитрук Ігор Миколайович. – К., 2004. – 280 с.
44. Ekimov A.I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, Al. L. Efros // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 56, № 11. – P. 921-924.