

06:07

Многоцветный источник света на основе сульфида цинка

© М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступило в Редакцию 12 августа 1996 г.)

Проведено исследование спектров электролюминесценции в монокристаллах сульфида цинка, активированного марганцем. На основании экспериментальных результатов изготовлен многоцветный источник света в голубой и оранжевой областях.

Введение

Сульфид цинка, активированный марганцем, в настоящее время находит широкое применение при создании средств отображения информации [1]. Однако создание высокоэффективных и стабильных источников света на основе ZnS:Mn связано с большими трудностями, так как некоторые детали механизма ЭЛ изучены недостаточно [2]. Тем не менее сульфид цинка, активированный марганцем, по сравнению с другими известными электролюминофорами обладает свечением как в переменных, так и в постоянных электрических полях.

Методика исследований

Работа выполнена на монокристаллах ZnS:Mn, выращенных из расплава при температуре $\sim 1800^\circ\text{C}$ под давлением аргона и $\sim 150\text{ atm}$ в автоклаве из нержавеющей стали. Исходным сырьем служил порошок ZnS серии люминофорно-чистый, предварительно дезоксидированный и дехлорированный. В качестве активатора использована соль α -MnS зеленого цвета. Концентрация марганца в кристаллах выбрана $5 \cdot 10^{-4}\text{ wt\%}$ [3].

Полученные кристаллы обладают фотолюминесценцией (ФЛ), спектр которой содержит голубую (самоактивированную полосу) с $\lambda_{\text{max}} \approx 480\text{ nm}$ и оранжевую с $\lambda_{\text{max}} \approx 580\text{--}590\text{ nm}$, обусловленную ионами марганца [4].

Электролюминесценция кристаллов появляется в полях $\sim 10^6\text{ V/cm}$; спектр свечения состоит из марганцевой полосы. Слабая ЭЛ этих кристаллов связана с большим удельным сопротивлением $\sim 10^{15}\text{--}10^{17}\ \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 300\text{ K}$. Для увеличения электролюминесценции исходные кристаллы отождены в расплаве или насыщенных парах цинка [5].

При отжиге кристаллы вместе с металлическим цинком помещают в кварцевую кювету, нагрев которой осуществляется в кварцевом баллоне с притертой пробкой, имеющей два отверстия: одно для откачки воздуха, другое для запуска инертного газа. В качестве нагревателя использована стандартная муфельная нагревательная печь.

Перед началом отжига из баллона удалялся воздух путем многократного последовательного вакуумирова-

ния и запуска аргона. В процессе нагрева при достижении температуры $200\text{--}300^\circ\text{C}$ процесс промывки баллона аргоном повторялся. Эти операции направлены на предохранение кристаллов от попадания в них во время нагрева кислорода, который может вызвать образование окиси цинка [6]. Выход на режим отжига и последующее охлаждение продолжались в течение $1.5\text{--}2\text{ h}$ каждый. Температура отжига выбиралась в интервале $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ длительностью несколько часов (чаще всего длительность отжига составляла $3\text{--}4\text{ h}$).

При отжиге использован гранулированный цинк марки ХЧ и аргон, содержащий по ГОСТу 10157-73 кислорода менее 0.001% (этот же аргон использован при выращивании монокристаллов). В результате отжига кристаллов ZnS:Mn оранжевого цвета произошло ослабление их окраски.

Образцы монокристаллов, используемые при создании источников света, представляли собой сколотые по плоскости скола от монокристаллических блоков пластинки толщиной $\sim 0.5\text{--}0.8\text{ mm}$ и площадью несколько квадратных миллиметров. Поверхность образцов как до отжига, так и после не подвергалась дополнительной обработке.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Отжиг монокристаллов ZnS:Mn в расплаве или насыщенных парах цинка вызывает увеличение яркости самоактивированной фотолюминесценции на $2\text{--}3$ порядка. При этом изменяется положение максимума этого излучения с λ_{max} при 465 nm . Такое увеличение яркости самоактивированной люминесценции указывает на то, что в процессе отжига цинк создает новые центры свечения. Яркость марганцевой полосы так же увеличивается на $1\text{--}2$ порядка, что объясняется механизмом резонансного возбуждения марганцевых центров свечения в сульфиде цинка. При отжиге вследствие увеличения числа центров самоактивированного свечения увеличивается количество центров сенсibilизации, поэтому возрастает вероятность возбуждения марганцевых центров свечения. Помимо увеличения яркости отжиг в цинке вызывает сдвиг положения максимума марганцевой полосы фотолюминесценции в коротковолновую область спектра на $5\text{--}10\text{ nm}$.

Монокристаллы ZnS:Mn после отжига в цинке имеют удельное сопротивление $\sim 10^3-10^4 \Omega \cdot \text{см}$ и обладают яркой электролюминесценцией при возбуждении как переменным, так и постоянным электрическими полями величиной $\sim 10^3-10^4 \text{ V/cm}$. Спектр и яркость электролюминесценции зависят от параметров возбуждающего напряжения. Так, при возбуждении постоянным и переменным напряжением в области малых частот ($f < 500 \text{ Hz}$) в спектре значительно преобладает оранжевая (марганцевая) полоса. Визуально голубая полоса электролюминесценции не просматривается (рис. 1). При повышении частоты питающего напряжения (при неизменном напряжении) наблюдается увеличение голубого излучения по сравнению с оранжевым и в области высоких частот ($f > 10 \text{ kHz}$) яркость голубой полосы становится значительно больше, чем яркость оранжевой [7].

Увеличение амплитуды возбуждающего напряжения приводит к более быстрому росту оранжевой полосы по сравнению с голубой.

Таким образом, изменяя параметры возбуждающего напряжения, можно наблюдать преимущественно либо голубое излучение, либо оранжевое. Поэтому монокристаллы ZnS:Mn отожженные в цинке с концентрацией марганца $5 \cdot 10^{-4} \text{ wt\%}$ могут быть использованы в качестве рабочего тела при создании многоцветных источников света [8].

Многоцветный источник света по конструкции может быть выполнен следующим образом. В корпус из эбонита помещается стекло с полупрозрачным токопроводящим слоем из двуокиси олова. На стекло крепится кристалл ZnS:Mn. Электрод со стороны стекла на кристалле не делается, но напряжение подводится в результате механического контакта кристалла с токопроводящим слоем.

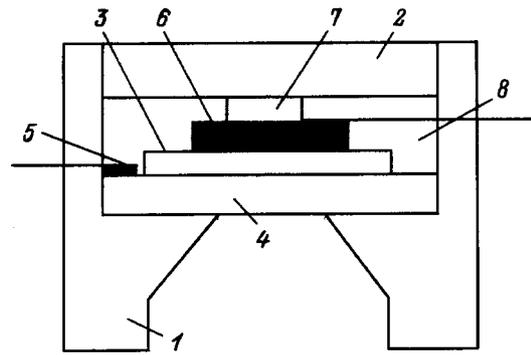


Рис. 2. Конструкция держателя с образцом. 1 — держатель, 2 — заглушка держателя; 3 — монокристалл ZnS:Mn; 4 — стекло с токопроводящим слоем; 5, 7 — контакты подвода напряжения, 6 — электрод из индия; 8 — парафин.

Второй контакт к кристаллу может быть создан либо из индия, либо из алюминия. Конструкция источника света представлена на рис. 2.

Для предотвращения электрического пробоя по поверхности кристалл с электродом заправляется легкоплавким диэлектриком. Свечение от источника света наблюдается через стекло с токопроводящим слоем.

Таким образом, получен источник света, спектр излучения которого можно менять в широких пределах 465–600 nm, меняя условия возбуждения.

Список литературы

- [1] Быстров Ю.А., Литвак И.И., Персианов Г.М. Электронные приборы для отображения информации. М.: Радио и связь, 1985. 240 с.
- [2] Верецагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М.: Наука, 1974. 279 с.
- [3] Андреев А.А., Буланый М.Ф., Голиков С.А., Можаровский Л.А. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 7. С. 1079–1082.
- [4] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджеспиров Ф.Ф., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 3. С. 452–456.
- [5] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Полежаев Б.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по электролюминесценции. Ангарск, 1991. С. 43.
- [6] Морозова Н.К., Пащенко Ю.А., Черный В.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 1987. № 2. С. 60–66.
- [7] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджеспиров Ф.Ф., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 36–40.
- [8] Борисенко Н.Д., Клименко В.И., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 3. С. 475–478.

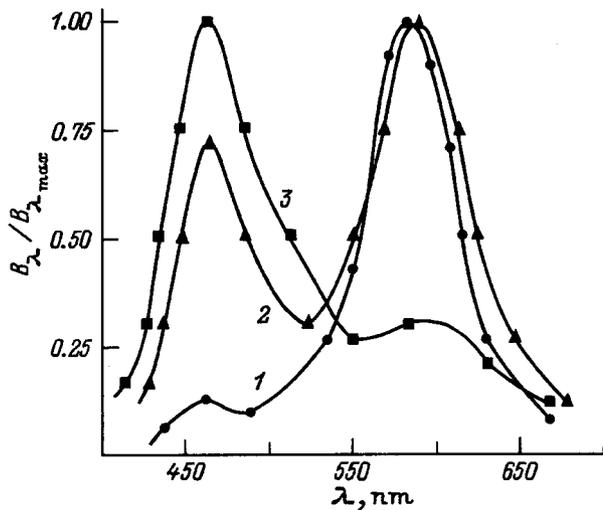


Рис. 1. Спектры ЭЛ монокристаллов ZnS:Mn при разных частотах возбуждающего напряжения ($C_{Mn} = 10^{-4} \text{ вес.}\%$, $U = 800 \text{ V}$). 1 — постоянное напряжение, 2 — $f = 1$, 3 — $f = 10 \text{ kHz}$.