

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ZnS-Cu

Ф. И. Коломойцев, Г. М. Гребенюк, Н. И. Хинев и А. И. Столяренко

В работе изучено влияние сильных импульсных магнитных полей при комнатной температуре на изменение структуры электролюминофора (ЭЛФ) на основе сернистого цинка, активированного медью. Показано, что воздействие магнитных полей напряженностью 50, 100 и 150 кэ на ЭЛФ, состоящее в основном из двух стабильных фаз, влияет на процесс упорядочения их и фазовое превращение  $\beta \rightarrow \alpha$ -ZnS-Cu. Для полей напряженностью 150 кэ наблюдается разупорядочение гексагональной структуры и присутствие промежуточного состояния фаз ZnS-Cu. Приводятся зависимости между изменениями оптических, вольтамперных и структурных свойств ZnS-Cu после воздействия магнитными полями при комнатной температуре.

### Введение

В последнее время широко используются электролюминофоры (ЭЛФ) на основе сернистого цинка, активированного медью.

Спектральная характеристика ЭЛФ ZnS-Cu зависит не только от концентрации меди [1], способа внедрения [2], температуры приготовления, а и от кристаллической структуры. Порошкообразный ЭЛФ ZnS-Cu хорошо электролюминесцирует (ЭЛ), когда он состоит из гексагональной и кубической структуры [3] с определенной неупорядоченностью [4, 5]. Наличие различных видов структурной неупорядоченности в ZnS-Cu [6] дает возможность получать ЭЛФ с заданными свойствами. Сильные магнитные поля также приводят к изменению структурных и других свойств ЭЛФ.

Нами проведены исследования действия импульсных магнитных полей на структурные, оптические и вольтамперные характеристики ZnS-Cu при комнатной температуре.

### Методика проведения эксперимента

В качестве исходного материала для экспериментальных исследований был взят мелкий поликристаллический ЭЛФ ЭЛ-515 величиной зерна 10—20 мкм. Одна партия образцов порошка засыпалась в кварцевые ампулы, которые помещались в поле соленоида для импульсного воздействия магнитными полями различной напряженности. Вторая и третья партии образцов отжигались при температуре 800 и 1100°С в течение 15 мин. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Температурная обработка образцов проводилась в атмосфере аргона. Использованы магнитные поля напряженностью до 150 кэ в импульсе с длительностью  $10^{-4}$  сек. Установка для получения сильных импульсных магнитных полей описана в работе [7].

Спектральные характеристики ЭЛ снимались по методу Дестрио при возбуждении переменным синусоидальным напряжением от генератора ЗГ-10 частотой 10 кГц и регистрировались с помощью фотоумножителя ФЭУ-19А. Для получения спектра ЭЛ был использован стилоскоп СЛП-1.

До и после действия магнитными полями, а также после термообработки ЭЛФ производилась рентгено съемка образцов в железном излучении на аппаратах УРС-70 и УРС-50ИМ. Рентгенограммы расшифровывались методом сравнения полученных межплоскостных расстояний  $d/n$  с табличными [8-11]. Оценка количественного состава фаз определялась по интенсивностям линий рентгенограмм.

### Результаты и обсуждение

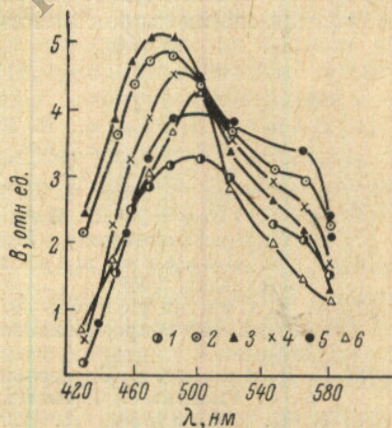
Отжиг образцов ЭЛФ ЭЛ-515 в аргоне при температуре 800° С приводит к увеличению концентрации сфалерита и перемещению результирующего максимума спектра ЭЛ в направлении красной полосы излучения. Отжиг образцов ЭЛФ при температуре 1100° С стимулирует рост вюрцита и смещает результирующий максимум спектральной кривой в сторону синей полосы излучения [12].

Напряженность магнитного поля, кэ	Наклон вольт-амперной характеристики, в/кма	Ширина линии в радианах $10^3 \cdot \beta\text{-ZnS-Cu}$ $d/n = 2.705, (200)$	Ширина линии для $\alpha\text{-ZnS} (002)$ и $\beta - (111)$	Процентное содержание $\alpha\text{-ZnS-Cu}$ в ЭЛФ
0	0.222	2.82	3.6	14
50	0.218	3.52	4.17	20
100	0.170	3.72	3.8	22
150	0.190	4.35	5.4	19

В образцах ЭЛ-515 после воздействия магнитными полями напряженностью 50, 100 и 150 кэ наблюдается увеличение количества  $\alpha\text{-ZnS-Cu}$  (см. таблицу). Сравнение кривых спектрального распределения яркостей показывает, что обработка образцов ЭЛФ в магнитных полях при выбранных напряженностях приводит к смещению максимума спектральной кривой в сторону коротких длин волн (см. рисунок).

После обработки образцов ЭЛФ в магнитном поле наблюдается на рентгенограмме уширение линий  $\beta\text{-ZnS}$ , что обусловлено образованием дефектов упаковки, приводящих к росту зародышей гексагональной фазы. На рентгенограмме особенно сильно изменяется ширина общей линии от плоскости (002)  $\alpha$ - и (111)  $\beta\text{-ZnS-Cu}$  (см. таблицу). В этих плоскостях, которые могут быть и антифазными границами для  $\alpha$ - и  $\beta\text{-ZnS-Cu}$ , полные дислокации могут распадаться как от дефектов упаковки, так и от внешних воздействий [13].

В [14] указано, что большие постоянные магнитные поля не оказывают видимого влияния на структурные, оптические и электрические свойства ЭЛФ ZnS-Cu. Нами экспериментально установлено значительное изменение вышеуказанных характеристик исследуемых образцов после действия применяемых импульсных магнитных полей. При сопоставлении спектральных кривых распределения яркостей образцов ZnS-Cu (см. рисунок, кривые 1-4) видно, что соотношение синего и зеленого свечения изменяется от обработки в магнитном поле по-разному, в зависимости от напряженности.



Спектральное распределение яркостей ЭЛ для ЭЛ-515.

1 — необработанного образца; 2 — обработанного в магнитном поле, напряженностью 50 кэ; 3 —  $H=100$  кэ; 4 — 150 кэ; 5 — отожжен при температуре 800° С,  $H=0$ ; 6 — 1100° С,  $H=0$ .

Обработка ЭЛФ в магнитном поле изменяет характер свечения как за счет получения новых условий для актов свечения, так и за счет перераспределения центров свечения. Как известно, ЭЛ имеет тесную связь со степенью нарушения кристаллической структуры. Нарушения в кристаллической структуре сопровождаются дислокациями, которые в ЭЛФ создают условия для образования рекомбинационных центров. В порошковым образцом ZnS-Cu, состоящем из двух стабильных фаз, создаются условия на границе их соприкосновения, а также в толще их для образования  $p-n$ -переходов, приводящих к изменению концентрации центров рекомбинации, ответственных за ЭЛ. Нарушение кристаллической структуры приводит к перераспределению отношения концентрации центров рекомбинации вблизи границы раздела (фаз, блоков) и концентрации в толще кристалла [15].

Изменение структурных свойств ЭЛФ под действием импульсных магнитных полей разной напряженности коррелирует со спектральными и вольтамперными характеристиками. Для комнатной температуры под воздействием на ЭЛ-515 при напряженностях поля 50, 100, 150 кэ направлено на изменение фазового состава  $\beta \rightarrow \alpha$ -ZnS и проявляется в перераспределении центров рекомбинации с увеличением синей полосы свечения.

Последствие сильного магнитного поля на ЭЛФ можно рассматривать как действие обыкновенного высокого давления, которое может увеличивать растворимость присутствующих компонентов, изменять структуру ZnS-Cu и создавать люминофоры, не получающиеся при обычных условиях прокалики [16].

Изменение структуры ZnS-Cu под действием импульсного магнитного поля представляет реальный способ воздействовать и на процессы, связанные с упорядочением структуры, и на фазовые превращения в полупроводниковых соединениях.

Можно предполагать, что сильные импульсные магнитные поля найдут свое применение в практике формирования и изготовления ЭЛФ с улучшенными характеристиками.

#### Литература

- [1] Homer Hodge, H. Rubon Richard, Butler Keith J. *Electrochem. Soc.*, 100, 566, 1953.
- [2] Ф. И. Коломойцев, Е. В. Стауэр. *Укр. физ. ж.*, 6, 781, 1961.
- [3] A. H. Mac Klag, E. G. Steward. *J. Electrochem. Soc.*, 104, № 1, 1957.
- [4] G. F. Alfred, D. B. Meadowcroft. *Phys. stat. solidi*, 27, 541, 1968.
- [5] D. W. Ballentyne. *J. Electrochem. Soc.*, 107, 807, 1960.
- [6] Ф. Ф. Волькенштейн. *Электропроводность полупроводников*. ОНТИ Гостехиздат, 1947.
- [7] А. И. Столяренко, В. Г. Каниболоцкий, Г. И. Гребенюк. *Актуальные вопросы физики твердого тела*. Изд. «Высшая школа». Киев, 1970.
- [8] Л. И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу под ред. проф. Я. С. Уманского*. Физматгиз, М., 1961.
- [9] Н. И. Качанов, Л. И. Миркин. *Рентгеноструктурный анализ (полукристаллов)*. Машиностроение, М., 1960.
- [10] Американская рентгенометрическая картотека. Филадельфия, 1964.
- [11] С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Соколов. *Рентгеноструктурный и электрографический анализ металлов (Приложения)*. Изд. лит. в черной и цветной металлургии, М., 1963.
- [12] Н. И. Хинев, Г. М. Гребенюк, В. Г. Каниболоцкий. *Изв. вузов физика*, № 6, 109, 1971.
- [13] Ж. Фридел. *Дислокации*. Изд. «Мир», М., 1967.
- [14] В. Пайпер, Ф. Вильямс, *Усп. физ. наук*, 60, 622, 1960.
- [15] О. Маделунг. *Физика полупроводников соединений элементов III и V групп*. Изд. «Мир», М., 1967.
- [16] С. И. Куненков. *Изв. АН СССР*, 25, 419, 1961.

Поступило в Редакцию 16 сентября 1970 г.