

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА ФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ BaS

Т. Н. СТРОГАНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры экспериментальной физики)

Известно, что при синтезировании электролюминофоров приходится вводить в шихту большее количество активатора, чем при синтезировании фотоллюминофоров. В ряде работ доказано, что явление электролюминесценции связано с образованием на поверхности кристаллов люминофора полупроводниковых слоев, таких как Cu_2S , Ag_2S и др., в виде отдельных фаз. Например, в работах (1, 2) на неэлектролюминоэцирующий сульфид цинка осаждался сульфид меди, а в работе (3) неэлектролюминоэцирующий фосфор смешивался с порошком Cu_2S или ZnO . В обоих случаях у порошков возникала способность к электролюминесценции. В работе (4) производилось удаление поверхностного слоя электролюминофоров путем их травления, при этом чувствительность люминофора к электрическому возбуждению уменьшалась. В электролюминофорах концентрация активатора настолько высока, что атомы его не могут полностью раствориться в решетке основного вещества. Поэтому избыточное количество активатора в виде сульфида осаждается на поверхности кристалликов фосфора. Пайпер и Вильямс (5) предполагают, что поверхность кристаллов $\text{ZnS} - \text{Cu}$ имеет потенциальные барьеры типа дефектов Шоттки. Такие барьеры могут возникать на границе между основной решеткой и второй фазой, так как вторая фаза, в частности Cu_2S , имеет электропроводность на порядок выше, чем основная решетка ZnS . В этих барьерах создается очень высокое поле, когда вторая фаза является катодом. Но роль второй фазы не сводится только к созданию высокого поля в кристалле. Вторая фаза, по-видимому, может служить также источником электронов, проникающих в сульфид цинка и увеличивающих его проводимость (6). Вероятно, аналогичную роль второй фазы играют также сульфиды активаторов: серебра, марганца и др. Но сульфид марганца хорошо растворяется в решетке ZnS , образуя с ним вплоть до концентрации Mn порядка $5 \cdot 10^{-1} \frac{\text{г Mn}}{\text{г Zn}}$ твердый раствор (7). Поэтому наличие второй фазы в виде MnS нельзя предположить в $\text{ZnS} - \text{фосфорах}$. Нами была сделана попытка получить одноактиваторные электролюминофоры на основе сульфида щелочноземельного элемента бария, т. е. попытка синтезировать фосфоры на основе другого класса соединений, по сравнению

с ZnS. Методика синтеза люминофоров на основе BaS описана в работе (8). С целью выяснения структуры и наличия второй фазы в полученных образцах проводился их рентгеноструктурный анализ методом Дебая — Шеррера на установке УРС-55а. В качестве исследуемых образцов были взяты BaS-люминофоры с активаторами: медь, марганец, висмут, причем концентрация активаторов изменялась в пределах от $8 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г актив}}{\text{г BaS}}$. За исходное вещество был взят

гипосульфит бария BaS_2O_3 . Прокаленный в тех же условиях, при которых синтезировались BaS-люминофоры, гипосульфит бария разлагался на компоненты: BaS и BaSO_4 . Рентгеноструктурный анализ показал, что в большем количестве присутствовала фаза BaSO_4 . Введение в шихту одной только соли активатора без плавня не меняло количественного фазового соотношения между BaS и BaSO_4 , хотя полученный таким образом продукт является люминофором, дающим свечение в электрическом поле, характерное для соответствующего активатора.

Фазовое соотношение в пользу BaS изменяется только после добавления в шихту небольших количеств ($\sim 1\%$) плавня (Na_2CO_3) и после прокаливания шихты при температуре выше 900°C . При этом фаза BaSO_4 обнаруживается в виде слабых следов. Из рентгенограмм были подсчитаны параметры решетки ($a \approx 3,2 \text{ \AA}$) и выяснено, что все люминофоры обладали кубической структурой, свойственной BaS.

В активированных медью BaS-люминофорах при рентгеноструктурном анализе обнаружена, кроме слабых следов BaSO_4 , вторая фаза CuS при концентрации активатора порядка $8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$ и выше.

При возбуждении переменным электрическим полем эти фосфоры давали желтую ($\lambda_{\text{макс.}} = 5880 \text{ \AA}$) и зеленую ($\lambda_{\text{макс.}} = 5180 \text{ \AA}$) полосы свечения, относительные интенсивности которых зависят от частоты возбуждающего поля.

При концентрациях меди порядка $8 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$ в образцах второй фазы CuS, кроме BaSO_4 , рентгеноструктурным анализом обнаружить не удалось, хотя фосфоры светились в электрическом поле и давали 2 полосы излучения с максимумами при 5180 \AA и 4800 \AA . Спектры электролюминесценции BaS — Cu-люминофоров изображены на рис. 1.

Возможно, при концентрациях меди порядка $8 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$ образуется настолько малое количество второй фазы, что обнаружить его рентгеноструктурным анализом невозможно (так как чувствительность этого анализа ограничена). Люминофоры с концентрациями меди, меньшими $8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$, хорошо фотолуминесцировали, но в электрическом поле практически не светились.

Люминофоры, активированные марганцем, могли давать или две полосы излучения при возбуждении электрическим полем: $\lambda_{\text{макс.}} = 5750 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{макс.}} = 5450 \text{ \AA}$, или одну с $\lambda_{\text{макс.}} = 5450 \text{ \AA}$ в зависимости от температуры прокалки. В прокаленных выше 1100°C BaS — Mn-люминофорах наблюдалась только зеленая полоса (рис. 2). Зеленая

полоса проявлялась при концентрациях марганца $8 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г Mn}}{\text{г BaS}}$, при этом рентгеноструктурный анализ обнаруживал наличие второй фазы MnS. При меньших концентрациях марганца люминофоры не светились в электрическом поле и не обнаруживали второй фазы. Различие в проявлении второй фазы MnS в люминофорах на основе BaS по сравнению с ZnS — Mn-фосфорами, возможно, связано с различной растворимостью сульфида, марганца в основных решет-

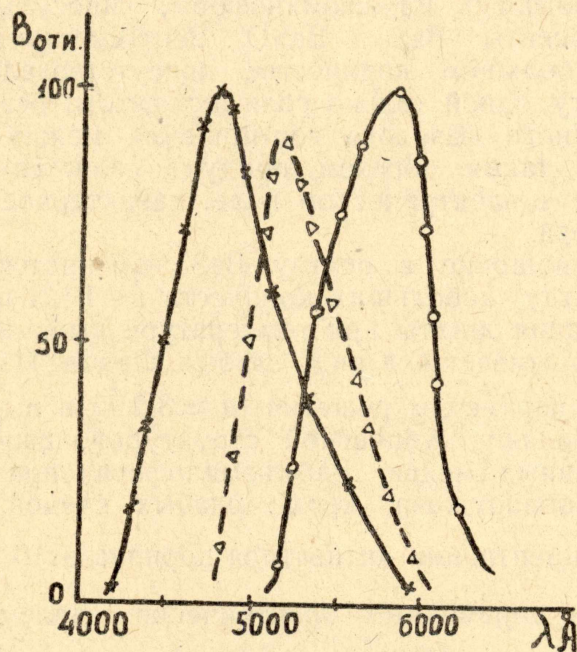


Рис. 1. Спектры свечения BaS — Cu-люминофоров при возбуждении переменным электрическим полем:

××× — голубая полоса ($\lambda_{\text{макс.}} = 4800 \text{ \AA}$) электролюминесценции при концентрациях меди $8 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$; $\Delta\Delta\Delta$ — зеленая полоса ($\lambda_{\text{макс.}} = 5180 \text{ \AA}$) электролюминесценции при концентрациях меди $8 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$; $\circ\circ\circ$ — желтая полоса ($\lambda_{\text{макс.}} = 5830 \text{ \AA}$) излучения при концентрациях меди $\sim 8 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г Cu}}{\text{г BaS}}$

ках BaS и ZnS, которая зависит не только от размеров атомов и ионов, но и от степени полярности или ионности связи в решетках растворителя и растворяемого вещества.

Оценка степени ионности связи по разности электроотрицательностей элементов, сделанная нами по методу Полинга [9], показывает, что ионность связи в молекуле BaS больше ($\sim 49\%$), чем в ZnS ($\sim 31\%$), поэтому и степени полярности этих соединений сильно отличаются. Степень ионности MnS ($\sim 32\%$) близка к степени ионности ZnS, следовательно, и степени полярности их близки. Согласно работе [10], различная степень полярности связи обуславливает различную растворимость веществ. Близкие значения степени полярно-

сти ZnS и MnS являются причиной хорошей растворимости MnS в ZnS, что и наблюдается на опыте. Большая степень ионности BaS по сравнению с ZnS обуславливает худшую растворимость MnS в BaS по сравнению с растворимостью его в сульфиде цинка.

В люминофорах, активированных висмутом, была обнаружена вторая фаза, кроме BaSO₄, в виде сульфида висмута Bi₂S₃ при концентрациях $8 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г Bi}}{\text{г BaS}}$,

хотя фосфоры светились в электрическом поле и при концентрации $8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г Bi}}{\text{г BaS}}$.

При меньших концентрациях BaS — Bi люминофоры хорошо фотолюминесцировали, но не светились в электрическом поле.

Таким образом, получены люминофоры на основе BaS, т. е. на основе нового класса соединений. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что в активированных медью люминофорах при больших концентрациях активатора присутствует фаза CuS, а в активированных марганцем и висмутом фосфорах — фазы MnS и Bi₂S₃ соответственно. Все люминофоры обладали кубической структурой, свойственной BaS, хотя за исходное вещество был взят гипосульфит бария, имеющий ромбическую структуру. Кроме указанных выше фаз, во всех фосфорах присутствовала фаза BaSO₄.

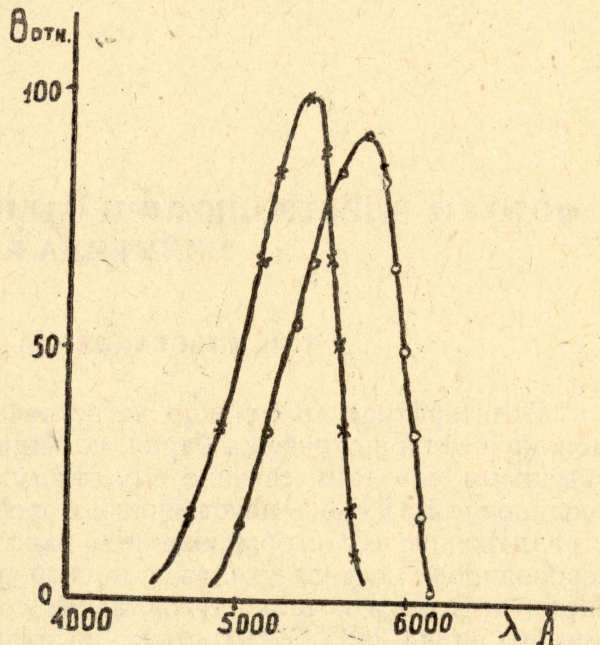


Рис. 2. Спектры свечения BaS — Mn-люминофоров при возбуждении переменным электрическим полем: ××× — зеленая полоса излучения ($\lambda_{\text{макс.}} = 5450 \text{ \AA}$); ○○○ — желтая полоса излучения ($\lambda_{\text{макс.}} = 5750 \text{ \AA}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Zalm, Phil. Res. Rep., 11, 353, 1956.
2. J. N. Bowtell a. H. C. Bate. Proc. IRE, 44, 697, 1956.
3. W. Zehmann. J. Electrochem. Soc., 104, 45, 1957.
4. G. Destriau. Sump. Brooklyn Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y., 1955.
5. W. W. Piper, F. E. Williams, Brit. Journ. Appl. Phys., 6, S 39, 1955.
6. F. Matossi. Электрoлюминесценция и электрофотолuминесценция. Friedr. Vieweg, Sohn Braunschweig.
7. Г. Прингсхейм. Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, 1951.
8. В. Л. Работкин, Т. Н. Строганова. Изв. АН СССР, 1966 (в печати).
9. Я. А. Угай. Введение в химию полупроводников. Изд. «Высшая школа», М., 1965.
10. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 1. Изд. Химия, М., 1965.