

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2005 г. В.М. Ищенко<sup>1</sup>

Представлены результаты изучения твердофазных химических взаимодействий с участием сульфида цинка, направленных на создание новых и усовершенствования существующих электролюминесцентных материалов (ЭЛМ). Разработаны научные основы направленного синтеза ЭЛМ, обеспечивающие получение эффективных дисперсных электролюминесцентных материалов. Выявлены общие закономерности по линии: *условия синтеза – состав – структура – свойства*, – и разработаны методы синтеза ЭЛМ с заданными характеристиками. Особое внимание уделено возможности дополнительной активации электролюминофоров постоянного поля желто-оранжевого цвета свечения состава ZnS : Mn, Cu ионами Ag(I) и Au(I), позволяющей значительно улучшить их светотехнические параметры. Предложен и обоснован набор операционных параметров модифицирования поверхности электролюминофоров переменного поля методом молекулярного наплавления в жидкой фазе с использованием спиртового раствора хлорида титана (IV) для улучшения их светотехнических характеристик.

Успехи в области полупроводниковой электроники на всех этапах ее развития были в первую очередь связаны с практическим использованием физических эффектов, характерных для определенных классов твердых тел. Помимо синтеза новых, все более сложных соединений, важное значение приобретает расширение диапазона свойств уже известных материалов. Среди таких материалов определенным интерес вызывают полупроводниковые соединения состава  $A^mB^VI$ . Данные структуры уже давно широко используются в качестве светоизлучающих слоев оптоэлектронных приборов, являющихся неотъемлемой частью различных устройств отображения информации (УОИ) [1].

Среди различных типов современных УОИ – электронно-лучевых, жидкокристаллических, вакуумно-флуоресцентных, плазменных и т.п. – электролюминесцентные (ЭЛ) занимают особое место благодаря непосредственному преобразованию электрической энергии в световую. Их отличительными признаками являются плоская твердотельная конструкция, энергоэкономичность и компактность, виброустойчивость и механическая прочность, быстродействие и широкий угол обзора, большая информативность и работоспособность в широком интервале температур. В связи с этим ЭЛ УОИ находят широкое

применение в виде мнемосхем и матричных экранов в специальной военной, промышленной, медицинской аппаратуре; при оборудовании автоматизированных рабочих мест, где требуется прочность, надежность и высокие технические характеристики; а также в быту как энергоэкономичные источники света [2–4].

Анализ областей применения электролюминесцентных материалов различного состава для изготовления ЭЛ УОИ в России и за рубежом показывает [2, 3, 4, 5], что основными используемыми дисперсными матрицами состава  $A^mB^VI$  являются сульфид цинка и твердые растворы на его основе. Это может быть объяснено тем, что данные соединения – вещества, достаточно устойчивые при хранении, в том числе и во влажной атмосфере. Обычные условия синтеза обеспечивают содержание в них значительного количества точечных дефектов, необходимых для проявления люминесцентных свойств; величины оптической ширины запрещенной зоны данных соединений лежат в интервале от 2 до 4 эВ, что, с одной стороны, способствует созданию глубоких ловушек для электронов, а, с другой, позволяет обеспечить излучение в широком спектральном диапазоне: от ультрафиолетовой до инфракрасной областей. Наиболее распространенные в люминесценции активаторы: медь, серебро, золото, – создают аналогичные центры свечения. Сульфид цинка может выступать в качестве компонента твердых растворов замеще-

<sup>1</sup> Лаборатория биоресурсов, биологически активных веществ и новых материалов ЮНЦ РАН, г. Ставрополь.

ния, что позволяет осуществлять плавное изменение требуемых физических параметров материалов при изменении химического состава твердых растворов и тем самым создавать люминесцентные составы с заданными свойствами, а значит и дополнительные возможности для оптимизации рабочих характеристик полупроводниковых приборов.

В связи с этим в изучении твердофазных химических взаимодействий с участием сульфида цинка и решении проблемы создания новых и усовершенствования существующих дисперсных ЭЛМ на их основе предложен комплексный подход, который включает: установление закономерностей получения дисперсных электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка; исследование влияния условий синтеза, химического и фазового состава, внешних воздействий на химические, физико-химические, физические микро- и макроскопические свойства ЭЛМ; изучение состава и свойств поверхности и границ раздела фаз; использование результатов исследования для повышения срока службы и расширения цветности УОИ, возбуждаемых как переменным, так и постоянным электрическими полями; разработку методов синтеза ЭЛМ с заданными свойствами.

В данной работе представлены результаты исследований, проводимых с 1985 г. (ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ) по настоящее время (Ставропольский государственный университет, Южный научный центр РАН) при непосредственном участии и под руководством автора и соответствующих приоритетному направлению развития науки, технологий и техники Российской Федерации “Новые материалы и химические технологии” и как материалы для микроэлектроники, входящие в Перечень критических технологий Российской Федерации. Результаты предыдущих исследований более подробно отражены в [6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе разработки ZnS-люминофоров одинаково важными являются стадии формирования ЭЛМ – отбор и подготовка исходного сырья, придание ему определенных параметров, формирование основы и поверхности ЭЛМ.

**Исходное сырье.** Было исследовано влияние условий синтеза и последующей обработки на параметры сульфида цинка. Показано, что “тиомочевинный” метод, несмотря на внешнюю привлекательность (отсутствие сероводорода, простота метода и аппаратного оформления), не

обеспечивает получения сульфида цинка стехиометрического состава. У ZnS резко возрастает способность к окислению, возникает явление так называемого “серого фильтра”. Все это делает его мало пригодным при получении электролюминесцентных материалов.

Параметры ZnS, полученного путем осаждения его из растворов сульфата цинка сероводородом, недостаточно управляемы, так как в зависимости от условий получения и обработки сульфид цинка значительно отличается по массовой доле основного вещества, содержанию макро- и микропримесей, размеру частиц, агрегативному состоянию, удельной поверхности и т.д. При этом все они в той или иной степени оказывают в дальнейшем влияние на светотехнические характеристики электролюминофоров.

В связи с этим исследовали влияние параметров ZnS на свойства ЭЛМ. При разработке электролюминофоров состава ZnS : Mn, Cu, возбуждаемых постоянным электрическим полем (ЭЛПП), из-за их мелкодисперсности (средний размер частиц должен быть не более 2–3 мкм), кроме требований к чистоте и гранулометрическому составу исходного ZnS, необходимо учитывать количественное содержание влаги, которая вместе с сульфатами оказывает большое влияние на увеличение размера частиц за счет совместного цементирующего действия. Сушка на воздухе при 105–150 °С практически полностью освобождает сульфид от адсорбированной влаги и только частично удаляет влагу из внутренних пор. При выработке требований к ZnS для ЭЛПП в качестве объектов исследования были выбраны отдельные образцы ZnS со средним размером частиц от 0,5 до 3,0 мкм и различным (неравномерным) массовым распределением по дисперсности (рис. 1). Эти образцы получали сероводородным способом в промышленных, опытных и лабораторных условиях, и поэтому они широко отличались по содержанию основного вещества, макро- и микропримесей.

На основании анализа величин светотехнических параметров ЭЛПП, синтезированных из реперных образцов ZnS, определены следующие контрольные параметры: содержание основного вещества –  $\geq 94$  масс.%; железа –  $\leq 5 \cdot 10^{-5}$  масс.%, никеля –  $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  масс.%; сульфат-ионов –  $\leq 2,0$  масс.%; оксида цинка –  $\leq 0,1$  масс.%; серы элементарной –  $\leq 2,0$  масс.%; воды адсорбированной –  $\leq 0,5$  масс.%; воды связанной –  $\leq 1,7$  масс.%; средний размер частиц по массовому распределению – от 0,5 до 2,0 мкм.

Наиболее полно соответствуют сформулированным требованиям образцы, синтезированные

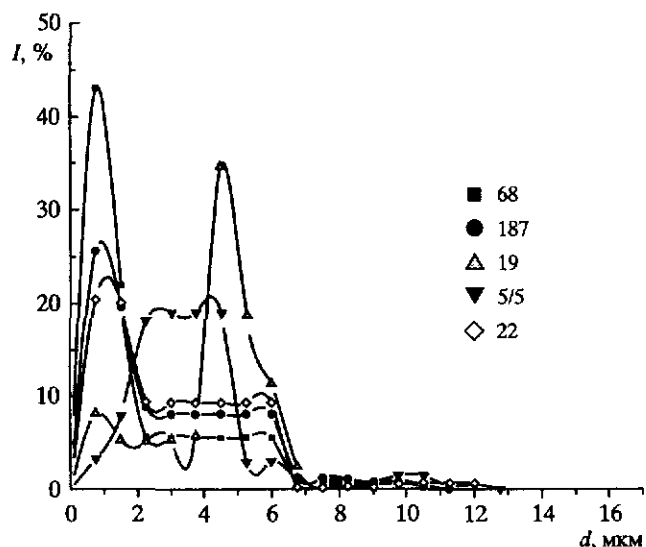


Рис. 1. Кривые распределения частиц используемых образцов сульфида цинка по размерам

в лабораторных условиях. “Сероводородная” методика, специально адаптированная для получения мелкодисперсного сульфида цинка, отличается тем, что уже на начальном этапе синтеза создается достаточно большое количество зародышей, из которых формируется мелкодисперсный сульфид. Реализация данного принципа достигается за счет изменения очередности подачи раствора сульфата цинка и сероводорода. Подачу раствора  $ZnSO_4$  осуществляли в насыщенную сероводородом водную среду.

Как показали исследования, при соблюдении идентичных операционных условий синтеза наибольшие яркости свечения и величины светоотдачи наблюдаются у более низкоразмерных (до 2 мкм) ЭЛПП состава  $ZnS : Mn, Cu$ . При этом стабильное воспроизводство высокого уровня яркости возможно только при использовании сульфида со средним размером около 1 мкм. Обеспечить же высокую чистоту такого исходного продукта весьма затруднительно.

С целью выявления методов целенаправленного изменения параметров исходного сульфида цинка исследовано влияние на его свойства таких видов механических обработок в различных средах, как “сухой” и “мокрый” размолы в шаровой мельнице; дезагрегация в водной среде в аппарате с мешалкой; использование пневматической форсунки.

Сопоставление и анализ люминесцентных свойств ЭЛФ, синтезированных из исходного и подвергнутого механической обработке сульфида цинка, показали, что с помощью механической

обработки  $ZnS$  возможно повышение яркости свечения ЭЛФ. Однако оптимальные условия обработки в большинстве случаев определяются только экспериментально для конкретной партии сульфида, что затрудняет практическое использование метода на этапе подготовке шихты люминофора.

**Состав основы ЭЛМ.** Современные представления о механизме деградации порошковых электролюминосцентных материалов указывают на протекающую под действием приложенного электрического поля электродиффузию меди, как одну из основных причин уменьшения яркости свечения УОИ, и стабилизация параметров электролюминофоров вероятна при замене ионов меди на менее подвижные ионы серебра и золота.

На основании общих черт деградационных процессов, происходящих в УОИ на основе порошковых электролюминофоров постоянного и переменного поля, и выводов работ [7–9] было исследовано влияния содержания серебра и золота на электрофизические и светотехнические параметры люминофора  $ZnS : Mn, Cu$ . Следует отметить, что до начала данной работы соединения серебра и золота при синтезе основы ЭЛПП не применялись. Это дало возможность запатентовать шихту состава  $ZnS : Mn, Cu, Ag$  [10]. В результате были получены образцы ЭЛПП состава  $ZnS : Mn$  с добавками  $Cu$ ;  $Cu$  и  $Ag$ ;  $Au$ ;  $Cu$  и  $Au$ ; исследованы их электрофизические и светотехнические параметры (табл. 1, 2).

Как видно из таблицы 1, введение в шихту люминофора  $ZnS : Mn, Cu$  даже незначительных количеств серебра ( $0,7 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$  масс.%) увеличивает начальную яркость свечения и светоотдачу ЭЛПП (10–20 и 50–60%).

Таблица 1. Светотехнические параметры ЭЛПП состава  $ZnS : Mn, Cu, Ag$  при различном содержании серебра

$C_{Ag} \times 10^{-3}$ масс. %	$V_0$ кд/м <sup>2</sup>	$I_{30}$ мА	$V_{30}$ кд/м <sup>2</sup>	$E_{30}$ лм/Вт
–	1690	4,4	345	0,24
0,1	2010	4,3	470	0,33
0,3	1860	3,3	370	0,34
0,5	1890	3,1	365	0,35
0,7	1890	3,1	365	0,35
0,9	1995	3,0	370	0,37
1,1	1850	2,8	370	0,39
1,3	1830	2,8	370	0,39
1,5	1825	3,1	370	0,36
1,7	1780	3,1	360	0,35
1,9	1810	3,1	350	0,34
2,0	1770	3,0	330	0,33
2,5	1750	2,9	290	0,30

Введение в шихту ЭЛПП вместо меди ионов золота в количестве 0,01 масс.% (табл. 2) позволяет при практически неизменной яркости свечения увеличить светоотдачу в 1,6 раза. Дальнейшее увеличение концентрации золота до 0,05 масс.% вследствие концентрационного тушения приводит к ухудшению параметров. Оптимальные светотехнические характеристики получены при частичной замене меди на золото. При этом содержание золота в шихте составляет порядка  $10^{-3}$  масс.%, что позволяет при практически неизменной яркости свечения значительно (в 2,6 раз) повысить светоотдачу ЭЛПП состава ZnS : Mn, Cu, Au по сравнению с ZnS : Mn, Cu.

Согласно механизму формовки, предложенному для системы ZnS : Mn, Cu. – Cu<sub>x</sub>S Б.М. Синельниковым [8], под действием электрического поля на границе раздела ZnS – Cu<sub>x</sub>S формируется область повышенного содержания меди. В связи с тем, что ионы меди являются акцепторами электронов, эта область является наиболее высокоомной частью зерна ЭЛПП, барьером, на котором концентрируется электрическое поле. Выключение электрического поля приводит к “размыванию” барьера за счет процесса диффузии, а повышение рабочего напряжения, используемого для повышения яркости свечения с целью увеличения срока службы УОИ, – к увеличению напряженности электрического поля в барьере и, следовательно, к дальнейшему уменьшению его ширины, то есть к доформовке. Замедление перестройки барьера, является одним из эффективных способов улучшения стабильности ЭЛПП, что вытекает из уравнения для результирующего потока ( $dm$ ) ионов примеси [8]:

$$dm = \text{const}(D : x_{эф}), \quad (1)$$

где  $x_{эф}$  – эффективная ширина барьера,  $D$  – коэффициент диффузии примеси.

Из уравнения (1) следует, что замедление перестройки барьера, сопровождающееся улучшением стабильности ЭЛПП, возможно при уменьшении коэффициента диффузии примеси за счет замены ионов меди на менее подвижные ионы серебра (энергия активации диффузии в сульфиде цинка для меди и серебра составляют 0,7 и 0,9 эВ соответственно [9]). Это наблюдается на практике при введении серебра в ЭЛПП состава ZnS : Mn, Cu (табл. 1).

Увеличение стабильности ЭЛПП желтого цвета свечения получено также за счет введения ионов золота, еще менее подвижных катионов (табл. 2), энергия активации диффузии которых в сульфиде цинка составляет 1,16 эВ [9].

Таблица 2. Светотехнические параметры образцов ЭЛПП, содержащих золото

Mn	Cu	Au	Начальная яркость свечения, кд/м <sup>2</sup>	Светоотдача, лм/Вт
масс. %				
0,5	0,1	–	2500	0,14
0,5	–	0,010	2700	0,22
0,5	–	0,050	2300	0,15
0,5	0,099	0,001	2700	0,36
0,5	0,090	0,010	2700	0,31
0,5	0,075	0,025	1500	0,16
0,5	0,050	0,050	1500	0,13
0,5	0,025	0,025	1600	0,13

Таблица 3. Условия модифицирования и светотехнические параметры образцов ЭЛПП состава ZnS : Mn, Cu

№ образца	Кол-во образцов	Температура обработки, °С	Начальная яркость свечения, кд/м <sup>2</sup>	Относительная стабильность, %
1	–	–	2300	100
2	3	180	2800	105
3	2	150	2730	103
4	1	180	2670	102
5	4	180	2500	107
6	5	250	2350	113
7	6	180	2400	110
8	6	250	2150	120
9	4	130	2300	104
10	4	260	2250	102

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность усовершенствования электролюминофоров постоянного поля через создание барьера, образованного за счет менее подвижных катионов.

**Поверхностное модифицирование.** В электролюминесценции излучательной способностью обладают отдельные внешние участки кристалла, а свойства ЭЛМ во многом зависят от состояния их поверхности [7, 11]. Поэтому наличие определенных типов соединений на поверхности частиц ЭЛМ существенно влияет на их люминесцентные свойства [4, 11]. Одним из перспективных способов формирования квазибинарных фаз на поверхности ЭЛМ является метод молекулярного наслаивания, основанный на протекании необратимых в условиях проведения эксперимента химических реакций между функциональными группами поверхности твердого тела и низкомолекулярными реагентами.

Опираясь на результаты, полученные при исследовании поверхностного модифицирования элементными структурами ЭЛФ на основе

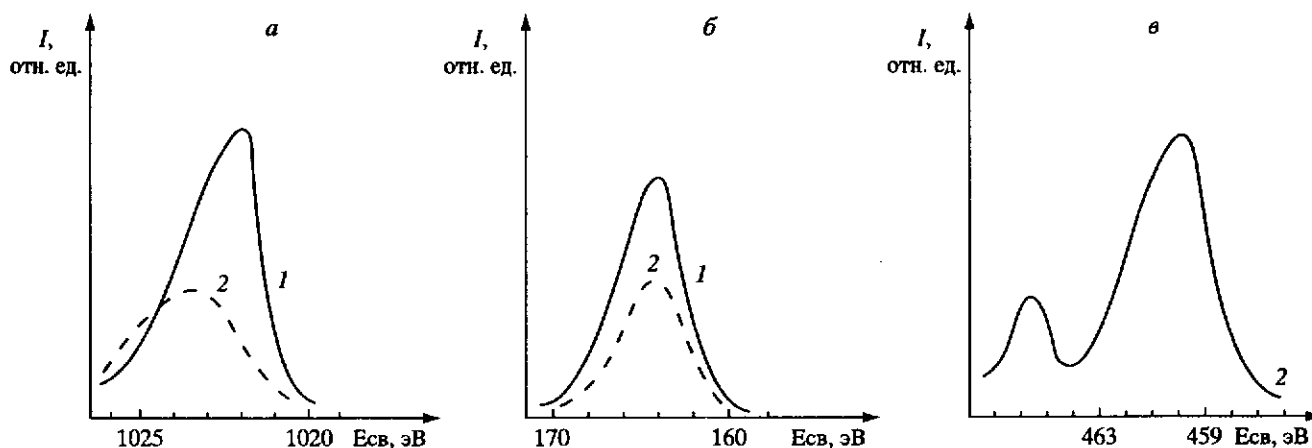


Рис. 2. РФЭС-спектры исходного (1) и обработанного хлоридом титана (2) образцов: линии а)  $2p_{3/2}$  цинка; б)  $2p$  серы; в)  $2p$  титана

ZnS : Cu с использованием газофазного способа молекулярного наслаивания [12], изучены возможности данного метода для повышения яркости и стабильности ЭЛПП состава ZnS:Mn,Cu. В качестве модификатора в работе использовали тетрахлорид титана.

Показано (табл. 3), что яркость свечения и стабильность ЭЛПП на основе ZnS : Mn, Cu повышается вследствие попеременной обработки поверхности хлоридом титана и парами воды в токе осушенного инертного газа при 150–250 °С. Оптимальная кратность обработки 3–6 раз.

ЭЛФ состава ZnS : Cu, Cl, излучающие в голубой области видимого спектра, более подвержены деградации по сравнению с ЭЛФ зеленого цвета свечения, поэтому с целью повышения стабильности осуществлено модифицирование их поверхности титаноксидными структурами. Предложен технологически более простой метод жидкофазного молекулярного наслаивания. В качестве модификатора был использован спиртовой раствор тетрахлорида титана. На основании полученной зависимости яркости свечения ЭЛФ от времени контакта с раствором модификатора и от его концентрации выбраны оптимальные условия обработки по длительности проведения операции (5–30 мин) и концентрации  $TiCl_4$  (1,4–1,6%).

Исследование модифицированных образцов ЭЛФ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтверждает наличие на их поверхности  $TiO_2$  (рис. 2); экспериментально полученная величина энергии связи  $2p_{3/2}$ -уровня титана (459 эВ) соответствует ее оксиду [13].

Изменение энергии связи уровня  $2p_{3/2}$  цинка (рис. 2) указывает на химическое взаимодейст-

вие атомов пленки с поверхностными атомами основы. Образование пленки не приводит к заметному изменению энергии связи  $2p$  серы (рис. 2) и можно полагать, что атомы титана связаны с поверхностными атомами цинка через кислородные цепочки. При этом возможно образование 3-х типов связей атомов титана с поверхностью (рис. 3). Однако, тот факт, что интенсивность полос в спектре рентгено-рекомбинационной люминесценции при переходе от исходного к модифицированным образцам остается практически постоянной, что, в соответствии с [14], указывает на практически одинаковое количество возможных центров рекомбинации радикалов водорода гидроксильных групп в обоих образцах.

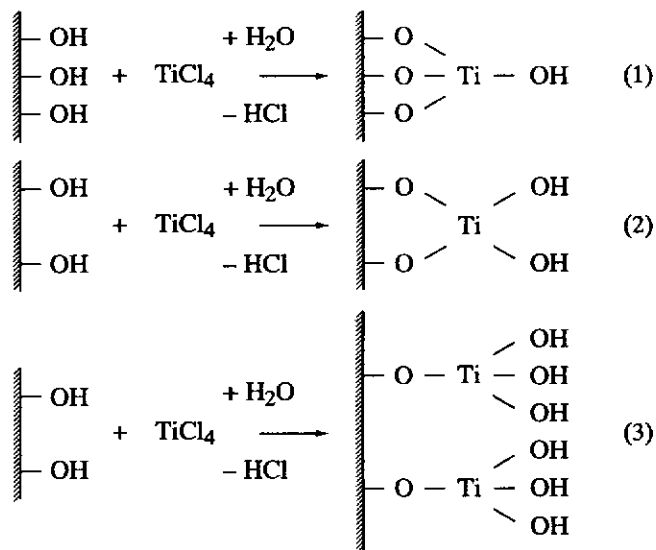


Рис. 3. Вероятные схемы взаимодействия  $TiCl_4$  с поверхностью ЭЛФ

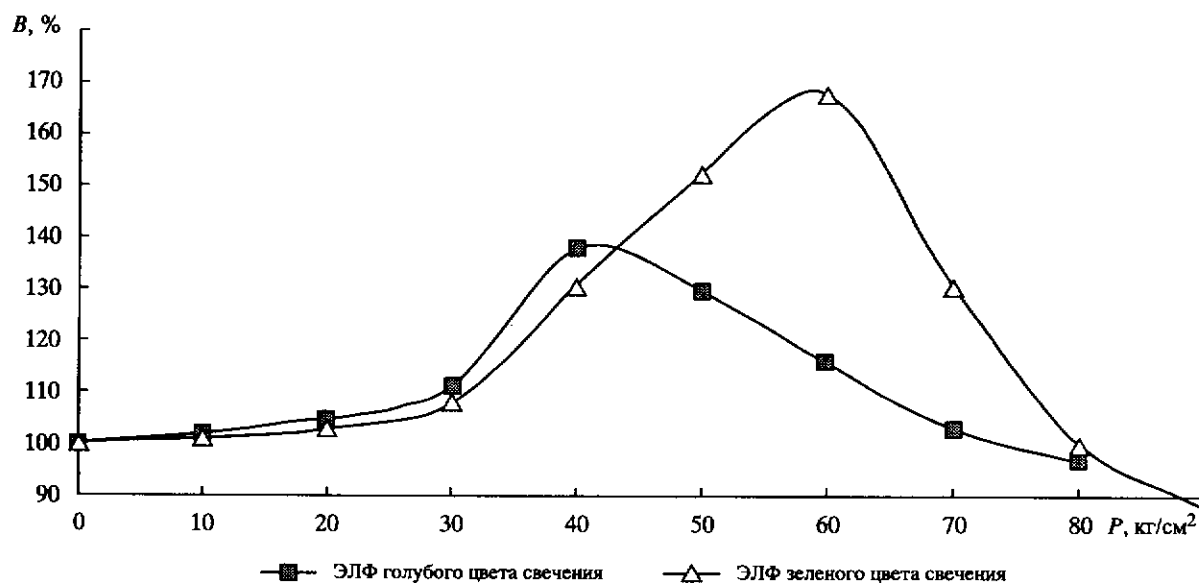


Рис. 4. Зависимость яркости свечения ЭЛФ от величины статического давления (время воздействия постоянно).

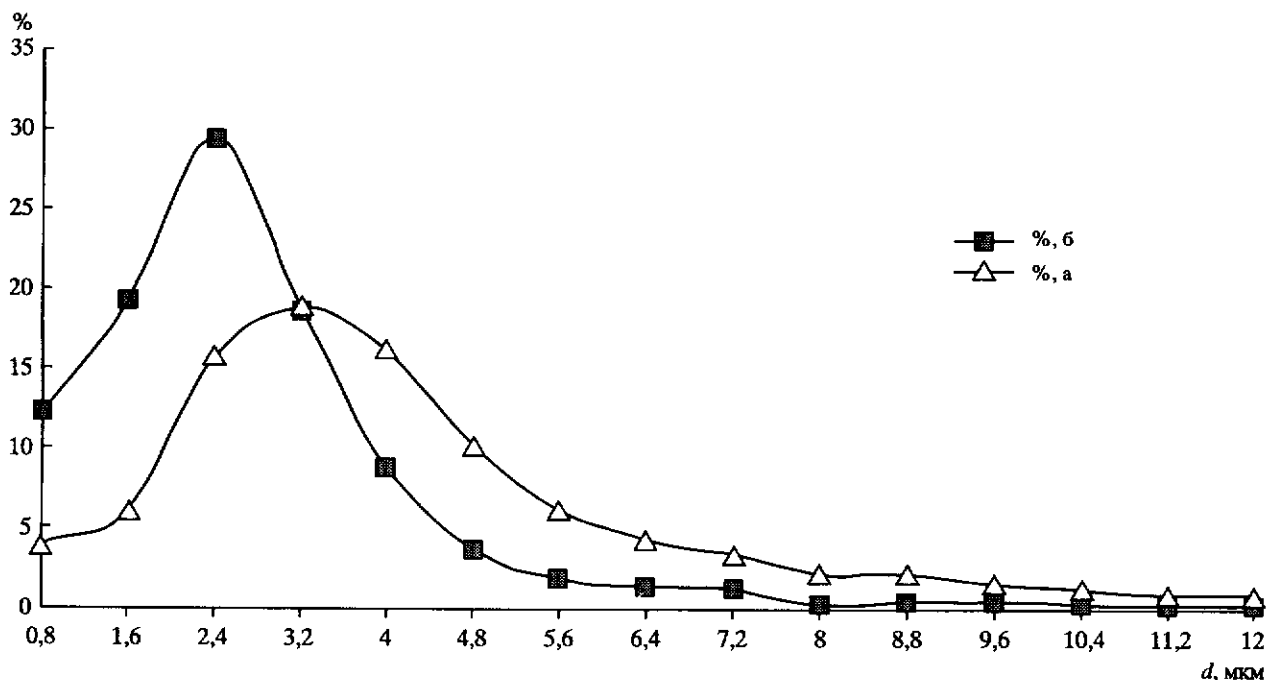


Рис. 5. Кривые распределения частиц ЭЛПП по размерам для исходного (а) и подвергнутого дезагрегации на пневматической форсунке (б) образцов

При протекании реакции по схеме (1) число таких групп уменьшается, по схеме (2) остается неизменным, а по схеме (3) значительно увеличивается. В связи с этим схема (2) представляется наиболее вероятной.

**Механохимические методы улучшения параметров ЭЛМ.** Выбор механохимических методов, пригодных для люминофоров, требует использования неразрушающих кристаллов при-

емов, поэтому в данной работе применены “мягкие” механические способы обработки. Их эффективное применение связано с тем, что в результате такого воздействия не только происходит уменьшения агломерации, но также обновление поверхности и увеличение полезных дефектов в кристаллах.

В качестве одного из способов механического воздействия на электролюминофоры, обеспечи-

вающего при определенных условиях перечисленные изменения в кристаллах ЭЛФ, предложена кратковременная обработка статическим давлением (“мягкое” прессование). Показано, что ее применение возможно на различных стадиях формирования и использования ЭЛФ.

Определены (рис. 4) оптимальные условия статического давления, превышение параметров которого ведет к ухудшению светотехнических характеристик люминофоров и связано с разрушением кристаллов.

С целью улучшения эксплуатационных характеристик ЭЛПП состава  $ZnS : Mn, Cu$  исследована возможность использования в качестве “мягкой” дезагрегации распыления полуфабриката (люминофора, не содержащего на поверхности проводящей фазы  $Cu_2S$ ) с помощью пневматической форсунки (рис. 5).

#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Создание ЭЛФ, обладающих улучшенными параметрами.** На момент начала данной работы (1985 г.) отечественной промышленностью серийно выпускались три марки ЭЛФ на основе  $ZnS : Cu$  – ЭЛ-465, ЭЛС-510В и ЭЛ-525С. Они были разработаны и внедрены в 70-е гг. и в большинстве своем уже не удовлетворяли требованиям по яркости свечения и стабильности в изделиях. В 1982 г. были сданы МВК технологии получения ЭЛФ серии Э-115(220), разработанные специально для режимов возбуждения  $U_{эф} = 115-220$  В,  $f = 400$  Гц. Однако их серийный выпуск из-за незначительных отличий в светотехнических параметрах от заменяемых и недостаточной воспроизводимости технологического процесса не состоялся.

При определении направлений исследований в области порошковой электролюминесценции переменного поля основные усилия были направлены на усовершенствование технологии получения ЭЛФ Э-455-115(220) голубого и Э-515-115(220) зеленого цветов свечения. Решение данной проблемы осуществлено за счет использования результатов исследований, направленных на выработку требований к сульфиду цинка, исходному сырью, и стабилизации режимов технологического процесса. В результате был организован серийный выпуск ЭЛФ марок Э-455-115(220) и Э-515-115(220) взамен ЭЛ-465, ЭЛС-510В и ЭЛ-525С. Они превосходят ранее выпускаемые аналоги по относительной яркости свечения, одному из основных выходных параметров, на 15–20%.

Для дальнейшего повышения яркости и стабильности ЭЛФ на практике применены следующие теоретически и экспериментально проработанные в данном исследовании технологические приемы: механохимическая обработка исходного сырья, полупродуктов и ЭЛФ; модифицирование поверхности зерен защитными пленками органических и неорганических веществ.

Повышение стабильности ЭЛФ голубого цвета свечения (рис. 6, обр. 42) было обеспечено за счет предложенного и обоснованного нами выше модифицирования поверхности спиртовым раствором хлорида титана(IV) методом молекулярного наслаивания. Хотя данная операция приводит к уменьшению яркости свечения по сравнению с необработанными ЭЛФ, получаемый прирост стабильности позволяет уменьшить относительный спад яркости. Применение ее для ЭЛФ, подвергнутых обработке давлением (рис. 6, обр. 42/1), дает возможность получать достаточно стабильные ЭЛФ голубого цвета свечения (рис. 6, обр. 42/2). Данный технологический прием внесен в технологический регламент получения высокочастотного ЭЛФ голубого света свечения, которому была присвоена марка ЭВ-460.

Для ЭЛФ зеленого цвета свечения достаточно эффективным для повышения стабильности оказалось обновление поверхности ЭЛФ, подвергнутого “мягкому” прессованию, путем обработки готового люминофора толуолом. Оба технологических приема внесены в технологический регламент ЭЛФ марки ЭВ-520.

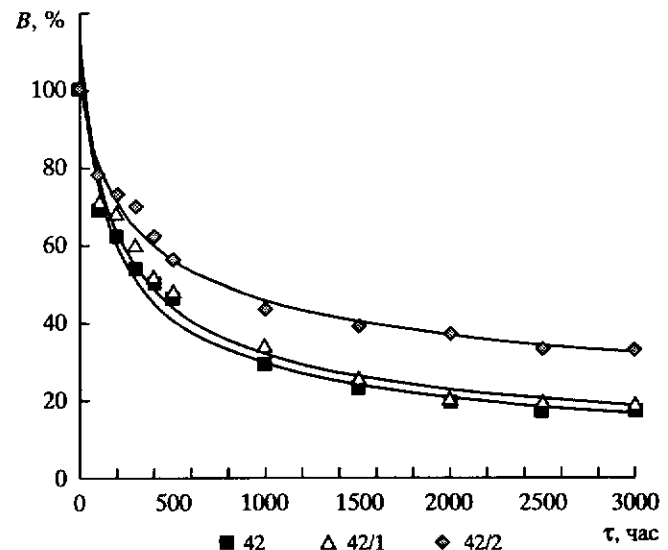


Рис. 6. Спад яркости свечения образцов ЭЛФ голубого цвета свечения во времени

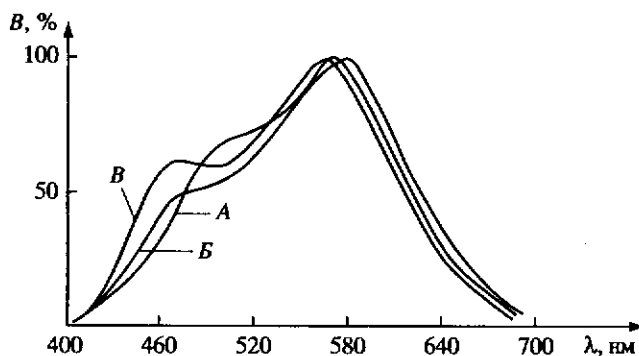


Рис. 7. Изменение спектра электролюминесценции образца 2-х компонентной смеси в зависимости от частоты при  $U_{эф.} = 200$  В: А) 50 Гц, Б) 400 Гц, В) 1000 Гц

**Синтез ЭЛФ белого цвета свечения.** В результате проведенных исследований и внедрения ряда предложенных технологических решений, обеспечивших повышение яркости и стабильности ЭЛФ, стало возможным дальнейшее расширение областей использования ЭЛ УОИ путем создания различного рода подсветки с использованием ЭЛФ белого цвета свечения. Благодаря результатам исследования был создан ряд эффективных смесевых ЭЛФ белого цвета свечения: а) 4-х компонентная смесь на основе серийно выпускаемых ЭЛФ серии Э-115(220); б) два варианта 3-х компонентной смеси: на основе ЭЛФ серии Э-115(220) и ЭВ; а также серии Э-115(220) и специально синтезированного люминофора состава  $ZnS : Cu, Mn$ ; в) 2-х компонентная смесь на основе ЭЛФ голубого ( $ZnS : Cu, NaI$ ) и желтого ( $(Zn, Cd)(S, Se) : Cu$ ) цветов свечения.

Испытания показали, что в первом случае, из-за наличия 4-х различающихся по составу ЭЛФ, наблюдается изменение цветности в процессе эксплуатации; 3-х компонентные ЭЛФ обладают нестабильностью цвета при изменении частоты возбуждающего напряжения; 2-х компонентная смесь наиболее полно удовлетворяет требованиям по яркости и стабильности цветности. На рисунке 7 представлена зависимость спектральных характеристик 2-х компонентной смеси от частоты прикладываемого напряжения.

**Разработка ЭЛПП желто-оранжевого цвета свечения** состава  $ZnS : Mn, Cu, Ag$  проводилась в рамках межотраслевого проекта (МПСС СССР, МЭП СССР и МХП СССР) по созданию отечественных малогабаритных средств отображения информации с плоским экраном. По окончании данной НИР был разработан лабораторный регламент получения электролюминофора ЭП-580-2, в который включены следующие научно-обоснованные и экспериментально прове-

ренные технологические приемы, впервые примененные для данного типа электролюминофоров: предварительный размол исходного сырья — сульфида цинка — в среде уксусной кислоты; введение в шихту серебра; дезагрегация полупродукта ЭЛПП в среде силиката калия с использованием пневматической форсунки. Последние два приема выполнены на уровне изобретений [10, 15].

## ВЫВОДЫ

В результате выполнения комплексного физико-химического исследования твердофазных химических реакций с участием сульфида цинка разработаны научные основы направленного синтеза ЭЛМ, обеспечивающие получение эффективных дисперсных электролюминесцентных материалов.

Выявлены общие закономерности по линии: условия синтеза — состав — структура — свойства, — результатом чего стала разработка методов синтеза ЭЛМ с заданными характеристиками и организация выпуска некоторых из них.

Предложена и теоретически обоснована возможность дополнительной активации электролюминофоров постоянного поля желто-оранжевого цвета свечения состава  $ZnS : Mn, Cu$  ионами серебра(I) и золота(I), позволяющая значительно улучшить светотехнические параметры данных ЭЛПП.

Предложен и обоснован набор операционных параметров модифицирования поверхности электролюминофоров переменного поля методом молекулярного наслаивания в жидкой фазе с использованием спиртового раствора хлорида титана (IV) для улучшения их светотехнических характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
2. Лебнер Е. // ТИИЭР, 1973. № 7. С. 46–127.
3. Производство индикаторных устройств в США // Электроника, 1980. № 1. С. 45–47.
4. Яблонский Ф.М. // Зарубежная радиоэлектроника, 1982. № 1. С. 63–79.
5. Прикладная электролюминесценция / Под ред. М.В. Фока. М.: Изд. Сов. радио, 1974. 416 с.
6. Иценко В.М. Твердофазные реакции с участием халькогенидов цинка и разработка электролюминесцентных материалов на их основе. Дисс. ... докт. техн. наук. Ставрополь, 2002. 339 с.



7. *Веревкин Ю.Н.* Деградационные процессы в электролюминесценции твердых тел. Л.: Наука, 1983. 122 с.
8. *Синельников Б.М.* Электролюминофоры постоянного тока. Ставрополь: Изд. Пресса, 1995. 150 с.
9. *Ishchenko V.M., Pivnev S.P., Veroyovkin Ju.N.* // Proceeding of 6th Workshop on Electroluminescence, El Paso, USA, 1992, May 11–13. P. 133–134.
10. Пат. 1825520 СССР. Шихта люминофора / Ищенко В.М., Ромас Е.Г., Подсадняя Л.П., Максименко Н.И. Заявлено 08.01.1991.
11. Электролюминесцентные источники света / Под ред. И.К. Верещагина М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
12. *Куприянов В.Д., Степанова Н.А., Малыгин А.А., Ковальков В.И., Ищенко В.М.* // Исследование люминофоров и технология их производства. Вып. 32. Ставрополь: Изд. ВНИИ люминофоров, 1987. С. 54–57.
13. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Изд. Химия, 1984. 256 с.
14. *Дмитриев Б.П.* Радикалолюминесцентное исследование поверхности люминофоров: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1979. 21 с.
15. Пат. 1825521 СССР. Способ дезагрегации люминофора на основе сульфида цинка / Семенова Ф.Н., Ищенко В.М., Ковальков В.И., Максименко Н.И. Заявлено 09.01.1991.

## MECHANISM OF FORMING OF ZINC SULFIDE ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

V.M. Ishchenko

In the given research represented the results of studying of solid-state chemical reactions with zinc sulfide, which is aimed in creation, and improvement of electroluminescent materials. The scientific elements of direct synthesis are developed providing preparation of effective dispersed electroluminescent materials. It is revealed the general mechanism of a condition line of synthesis – mixture – structure – behavior. It is also worked out the methods of synthesis of electroluminescent materials with definite characteristics. Special attention is paid to capability of extra activation of the electroluminescent materials with constant fluorescence field which mixture is ZnS : Mn, Cu by means of ions of Ag(I) and Au(I) that allows to improve greatly it's lighting factors. We suggested and gave prove the number of operational factors of the electroluminescent materials of alternating field surface modifying by means of molecular superposition during liquid phase with the help of alcohol titanium chloride (IV) to improve it's lighting characteristic.

## REFERENCES

1. Kazankin O.N., Markovskiy L.Ya., Pekerman F.M., Petoshina L.N. 1975. *Neorganicheskie lyuminofovy*. [Inorganic phosphors]. Leningrad, "Khimiya" Publishers: 192 p. (In Russian).
2. Lebner E. 1973. *TIER*. (7): 46–127. (In Russian).
3. Proizvodstvo indikatornykh ustroystv v SShA. [Production of test devices in the USA]. 1980. *Elektronika*. (1): 45–47. (In Russian).
4. Yablonskiy F.M. 1982. *Zarubezhnaya radioelektronika*. (1): 63–79. (In Russian).
5. Fok M.V. (Ed.). 1974. *Prikladnaya elektroluminesentsiya*. [Applied electroluminescence]. Moscow, "Sovetskoe radio" Publishers: 416 p. (In Russian).
6. Ishchenko V.M. 2002. *Tverdofaznye reaktsii s uchastiem khal'kogenidov tsinka i razrabotka elektroluminesentnykh materialov na ikh osnove. Diss. ... dokt. tekhn. nauk*. [Solid-phase reaction involving zinc chalcogenides and development of electroluminescent materials based on them. Doctor's Thesis]. Stavropol: 339 p. (In Russian).
7. Verevkin Yu.N. 1983. *Degradatsionnye protsessy v elektroluminesentsii tverdykh tel*. [Degradation processes in solids electroluminescence]. Leningrad, Nauka Publishers: 122 p. (In Russian).
8. Sinel'nikov B.M. 1995. *Elektroluminofovy postoyannogo toka*. [Electroluminescent phosphors DC]. Stavropol: "Pressa" Publishers: 150 p. (In Russian).
9. Ishchenko V.M., Pivnev S.P., Vervovkin Ju.N. 1992. *Proceeding of 6th Workshop on Electroluminescence, El Paso, USA, 1992, May 11–13*. El Paso: 133–134.
10. Ishchenko V.M., Romas E.G., Podsadnyaya L.P., Maksimenko N.I. 1991. *Shikhta lyuminofova*. [Phosphor schicht]. Patent the USSR No 1825520. Zayavleno [stated] 08.01.1991. (In Russian).
11. Vereshchagin I.K. 1990. *Elektroluminesentnye istochniki sveta*. [Electroluminescent light sources]. Moscow, "Energoatomizdat" Publishers: 168 p. (In Russian).
12. Kupriyanov V.D., Stepanova N.A., Malygin A.A., Koval'kov V.I., Ishchenko V.M. 1987. *Issledovanie lyuminoforov i tekhnologiya ikh proizvodstva*. [Research phosphors and technology of their production]. Issue 32. Stavropol, All-Union Scientific Research Institute of phosphors: 54–57. (In Russian).
13. Nefedov V.I. 1984. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedineniy: Spravochnik*. [X-Ray Spectroscopy chemicals: Handbook]. Moscow, "Khimiya" Publishers: 256 p. (In Russian).
14. Dmitriev B.P. 1979. *Radikalolyuminesetnoe issledovanie poverkhnosti lyuminoforov: Avtoref. diss. ... kand. fiz.-mat. nauk*. [Radical luminescence study of the surface of the phosphors. PhD Thesis Abstract]. Leningrad: 21 p. (In Russian).
15. Semenova F.N., Ishchenko V.M., Koval'kov V.I., Maksimenko N.I. 1991. *Sposob dezagregatsii lyuminofova na osnove sul'fida tsinka. Patent SSSR 1825521*. Zayavleno 09.01.1991. [The method of disaggregation phosphor based on zinc sulphide. USSR Patent 1825521. Stated 09.01.1991]. (In Russian).