

3. Usherenko, S.M. Formation of high-velocity microjets in different variants of superdeep penetration / S.M. Usherenko, O.I. Koval, Yu.S. Usherenko // Journal of engineering physics and thermophysics. – 2003. – Vol.76, №1. – P.109–115.
4. Ушеренко Ю.С. Модификация металлов и сплавов высокоскоростным потоком твердых частиц. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Гомель 2013. 27 с.

УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА В ТЕХНОЛОГИИ ZnS ЛЮМИНОФОРОВ

*В.В. Бахметьев¹, К.А. Огурцов¹, М.М. Сычев¹,
А.А. Котомин², С.А. Душенко², А.С. Козлов², Н.С. Мореза¹*

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие
«Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,
Санкт-Петербург, Россия

Введение

Исследования в области электролюминесценции поликристаллических полупроводниковых структур со времени открытия явления Ж. Дестрио для переменного электрического поля базируются главным образом на соединениях $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ [1]. Такие полупроводники, в частности ZnS, находят широкое применение во многих областях техники и, прежде всего, в оптоэлектронных приборах [2].

Электролюминофоры на основе сульфида цинка, легированные медью и марганцем, используются в источниках света, возбуждаемых постоянным или переменным током. Особенностью электролюминофоров состава $ZnS:Cu, Mn$ является возможность изменять цвет свечения в области от синего до оранжевого. Это можно осуществлять как на стадии синтеза люминофора, путем изменения концентрации активаторов, так и в изготовленном источнике света путем изменения частоты возбуждающего напряжения. В некоторых случаях возможно получить белый цвет свечения. В настоящее время применение электролюминесцентных источников света ограничивает недостаточно высокая яркость и стабильность электролюминофоров. Для увеличения яркости свечения следует повысить концентрацию активаторов в частицах электролюминофоров, однако максимальная концентрация ограничена пределом растворимости меди и марганца в сульфиде цинка. Так, в случае превышения концентрации меди предела ее растворимости, внутри и на поверхности частиц электролюминофоров образуется фаза Cu_2S . В небольшом количестве она необходима как источник электронов в процессе возбуждения люминесценции электрическим полем, однако избыток этой фазы снижает яркость электролюминесценции за счет шунтирующего действия и поглощения излучаемого света. Поэтому, простым увеличением концентрации активаторов повысить количество центров свечения выше определенного предела невозможно - для этого следует увеличить растворимость меди и марганца в сульфиде цинка.

В ряде работ было показано, что путем обработки исходного ZnS ускоренными электронами, гамма-лучами и ударно-волновым воздействием можно существенно повысить яркость синтезируемых из него люминофоров [3-7]. В данной статье обобщены результаты исследований по ударно-волновой обработке ZnS в технологии получения люминофоров на его основе.

Результаты и обсуждение

При получении электролюминофоров $ZnS:Cu, Mn$ важной задачей является повышение концентрации активаторов (меди и марганца) в исходном ZnS. Это позволяет увеличить количество центров свечения в зерне люминофора и, следовательно, повысить его яркость. Однако

максимальная концентрация ограничена пределом растворимости меди и марганца в ZnS. Повысить растворимость активаторов в матрице возможно путем увеличения дефектности кристаллической решетки ZnS, для чего можно применять различные методы его модифицирования.

Нами разработан способ повышения яркости фото- и электролюминесценции в постоянном и переменном поле люминофора ZnS:Cu,Mn путем предварительной ударно-волновой обработки исходного сульфида цинка, помещенного в закрытую медную ампулу. Показано, что возрастание яркости люминофора связано с увеличением растворимости меди в люминесцентной матрице, а также с перераспределением части ионов марганца в междоузлия решетки ZnS.

Схема ударно-волнового модифицирования ZnS показана на рисунке 1. Сульфид цинка 1 помещался в медную трубу 2 с закручивающимися медными пробками 3 и 4. Для регулирования энергии, передаваемой сульфиду цинка, ампула, плотно заполненная ZnS, помещалась в стальную трубу 5 с толщиной стенок 3 мм, которая ослабляла воздействие взрыва на ZnS. При передаче сульфиду цинка максимальной энергии, стальная труба не использовалась. Снаружи закрытая ампула с сульфидом цинка оборачивалась листовым взрывчатым веществом (ВВ) 6, затем помещалась на стальную плиту 7, после чего производился взрыв заряда ВВ. Плотность листового ВВ составляла 1,55 г/см³, скорость детонации – 7,50 км/с, детонационное давление – 20,6 ГПа. Энергия взрыва заряда, воздействующего на ампулу, в зависимости от массы заряда ВВ, составляла 180...320 кДж. Для изоляции ZnS от стенок медной ампулы использовали алюминиевую фольгу.

Синтез электролюминофоров осуществлялся путем прокаливания шихты, состоящей из обработанного взрывом ZnS, веществ, содержащих медь и марганец, а также плавней, при температуре 1250 °С в тиглях под слоем активированного угля, необходимого для создания восстановительной атмосферы. Также были синтезированы образцы сравнения аналогичного состава на основе ZnS, не обработанного взрывом. Некоторые образцы после синтеза подвергались низкотемпературному отжигу при температуре 650 °С в атмосфере аргона с добавлением паров серы (5...10 % мас. в Ar). Часть образцов отжигу после синтеза не подвергалась. Затем все образцы отмывались от поверхностного избытка фаз Cu_xS и ZnO, после чего высушивались в вакууме при температуре 120 °С.

Для исследования люминесцентных характеристик синтезированные люминофоры подвергались возбуждению тремя способами: фотовозбуждению ультрафиолетом, электровозбуждению переменным и постоянным током. Для возбуждения фотолюминесценции использовалась ультрафиолетовая лампа с длиной волны 365 нм. Для возбуждения электролюминесценции переменным током на основе синтезированных люминофоров изготавливались источники света, состоящие из стекла с прозрачным электропроводящим слоем, слоя люминофора в полимерном связующем, защитного диэлектрического слоя и непрозрачного электрода. Источники света подключались к низкочастотному генератору сигналов ГЗ-123 с регулируемой частотой и напряжением.

Для возбуждения электролюминесценции постоянным током вначале на поверхность частиц синтезированного люминофора из водного раствора CuSO₄ наносился слой проводящей фазы Cu₂S согласно методике, описанной в [8], после чего образцы высушивались. Затем на основе люминофоров с нанесенным слоем Cu₂S изготавливались источники света, состоящие из стекла с прозрачным электропроводящим слоем, слоя люминофора в полимерном связующем и непрозрачного электрода. Источники света подключались к универсальному источнику питания УИП-2 с регулируемым напряжением.

Яркость фото- и электролюминесценции измерялась с помощью исследовательского радиометра IL1700. Для измерения спектров фото- и электролюминесценции использовался спектрофлуориметр AvaSpec-3648. Рентгенофазовый анализ синтезированных люминофоров проводился на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD.

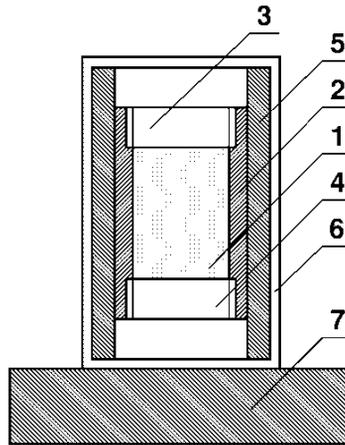


Рисунок 1. Схема ударно-волновой обработки ZnS в закрытой медной ампуле

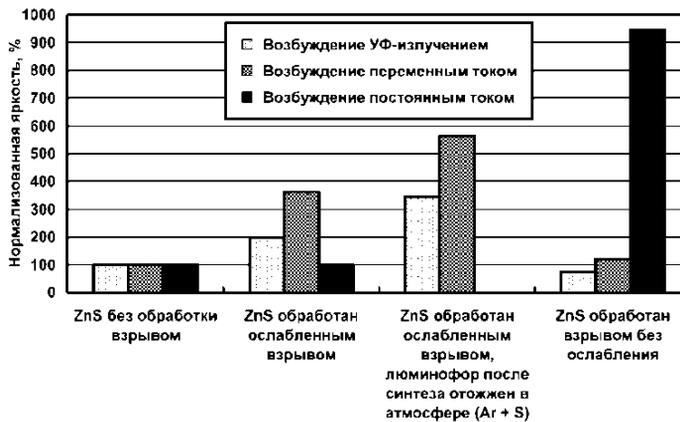


Рисунок 2. Влияние ударно-волновой обработки ZnS и отжига в атмосфере (Ar + S) на яркость люминофоров ZnS:Cu,Mn при различных способах возбуждения люминесценции

На рисунке 2 представлены данные о влиянии обработки ZnS взрывом и низкотемпературного отжига в атмосфере аргона с добавлением паров серы на яркость люминофоров ZnS:Cu,Mn при различных способах возбуждения: ультрафиолетовой лампой, переменным током при напряжении 160 В и частоте 400 Гц и постоянным током при напряжении 200 В. Видно, что обработка ZnS ослабленным взрывом приводит к значительному возрастанию яркости фотолюминесценции и электролюминесценции при возбуждении переменным током. Последующий отжиг в атмосфере (Ar + S) образца, синтезированного из ZnS, обработанного ослабленным взрывом, еще больше повышает яркость его фотолюминесценции и электролюминесценции на переменном токе. При возбуждении постоянным током яркость электролюминесценции образца, синтезированного из ZnS, обработанного ослабленным взрывом, не отличается от образца сравнения, синтезированного из необработанного ZnS. В то же время, люминофор ZnS:Cu,Mn, синтезированный из ZnS, обработанного взрывом без ослабления, показывает существенное возрастание яркости электролюминесценции при возбуждении постоянным током, несмотря на то, что яркость его электролюминесценции при возбуждении переменным током возрастает незначительно, а яркость фотолюминесценции вообще уменьшается. Таким образом, оптимальная величина энергии взрыва, позволяющая добиться повышения яркости люминесценции, зависит от способа ее возбуждения.

Анализ химического состава образцов ZnS:Cu,Mn, синтезированных из необработанного ZnS и из ZnS, обработанного ослабленным взрывом, показал, что использование ZnS, обработанного взрывом в медной ампуле, приводит к возрастанию содержания меди в образце. Содержание марганца, образующего основное количество центров свечения, а также хлора (входит в состав плавней) не изменяется.

Проведен анализ спектров рентгеновской дифракции образцов ZnS:Cu,Mn, синтезированных из исходного ZnS и из ZnS, обработанного ослабленным взрывом, и прошедших после синтеза отжиг в аргоне с добавлением паров серы. Если в образце, синтезированном из исходного ZnS, помимо фазы сфалерита присутствует также и фаза вюрцита, то в образце, синтезированном из ZnS, обработанного ослабленным взрывом, пики, относящиеся к фазе вюрцита, едва заметны. По-видимому, повышенное в результате обработки ZnS взрывом содержание меди в люминофоре способствует стабилизации сфалеритной фазы в процессе синтеза и препятствует образованию фазы вюрцита, обладающей худшими люминесцентными характеристиками, чем фаза сфалерита. По рентгеновским дифрактограммам обоих образцов были рассчитаны постоянные их решеток. У образца, синтезированного из ZnS, обработанного взрывом, постоянная решетки составила 5,4127 Å, что немного больше, чем у образца, синтезированного из исходного ZnS (5,4113 Å). Это также может быть связано с повышенным содержанием меди в образце, синтезированном из обработанного взрывом ZnS (атомный радиус Zn – 1,53 Å, атомный радиус Cu – 1,57 Å).

Заключение

В результате проведенных исследований разработан способ существенного повышения яркости люминофоров ZnS:Cu,Mn путем предварительной ударно-волновой обработки исходного ZnS, помещенного в герметичную медную ампулу, с регулированием передаваемой ZnS энергии взрыва.

Повышение яркости люминесценции в результате предварительной обработки ZnS ослабленным взрывом связано с увеличением содержания в люминофоре меди и уменьшением содержания вюрцитной фазы ZnS, обладающей худшими люминесцентными характеристиками по сравнению со сфалеритной фазой, а также с перераспределением ионов марганца в междоузлия решетки. Стабилизации сфалеритной фазы, вероятно, способствует увеличившееся содержание меди в люминофоре в результате обработки ZnS взрывом.

Установлено, что оптимальная энергия взрыва, при которой наблюдается возрастание яркости люминесценции, зависит от способа возбуждения люминесценции. Так, при возбуждении электролюминесценции постоянным током оптимальной является более высокая энергия взрыва, чем при возбуждении переменным током или ультрафиолетовым излучением.

Список литературы

1. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высш. шк., 1982. – 376 с.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М., Наука, 2002 – 376 с.
3. Sychov, M.M., Ogurtsov, K.A., Lebedev, V.T., Kulvelis, Y.V., Török, G., Sokolov, A.E., Trunov, V.A., Bakhmet'ev, V.V., Kotomin, A.A., Dushenok, S.A., Kozlov, A.S. Effect of the Cu content and ZnS treatment on the characteristics of synthesized ZnS:(Cu, Cl) electroluminescent phosphors. (2012) *Semiconductors*, 46 (5), pp. 696 – 700.
4. В.В. Бахметьев, К.А. Огурцов, М.М. Сычев, А.А. Котомин, С.А. Душенок, А.С. Козлов, Gu Xu. Влияние ударно-волновой обработки сульфида цинка на свойства электролюминофора ZnS:Cu,Mn. *Журнал прикладной химии*, 2012, Том 85, № 6, с. 849-855.

5. В.В. Бахметьев, К.А. Огурцов, М.М. Сычев, А.А. Котомин, С.А. Душенюк, А.С. Козлов, Gu Xu. Влияние ударно-волновой обработки на свойства ZnS и люминофоров на его основе. Неорганические материалы, 2012, том 48, № 9, с. 1002-1006.
6. M.Sychov, V.Bakhmetyev, A. Kotomin, S. Dushenok, A. Kozlov, H.Tamamura, Y. Nakanishi, K.Hara, H. Kominami, H. Mimura. Effect of Shock Wave Treatment on Luminescence of ZnS:Cu,Cl Phosphors. Optical materials, 42, (2015), pp. 174–177.
7. M.M. Sychov. Utilization of explosion energy in synthesis of phosphors. Proc. of the 15th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2010 Int. Conf. on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting & XVIII Advanced Display Technologies Int. Symposium EL 2010 & ADT 2010. St. Petersburg, Russia (September 27 ... October 01 2010). p. 49.
8. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: Автореферат дисс. ... канд. хим. наук / Северо-Кавказский государственный технический университет. Ставрополь. 2001. 20 с.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УДАРНИКОВ ИЗ РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРЕГРАДОЙ

*В.В. Барабин, А.В. Гладцинов, И.В. Занегин,
А.П. Калмыков, А.В. Кальманов, А.В. Свидинский*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Реакционные материалы (РМ) – класс веществ, состоящих обычно из невзрывчатых твердых компонентов, инертных в обычных условиях и способных к горению или взрыву при сильном механическом воздействии. РМ активно используются за рубежом при разработке боеприпасов повышенного могущества.

Важной особенностью РМ является относительно высокая прочность, сравнимая с конструкционными материалами. Основные преимущества РМ:

- энерговыделение после проникания обеспечивает мощное запреградное действие;
- срабатывание без взрывателя (увеличение полезного объема в малокалиберных боеприпасах, повышение безопасности боеприпасов ввиду отсутствия чувствительного элемента).

Целью данной работы являлось определение эффективности замены инертных ударников (осколков, фрагментов) на ударники из РМ.

Экспериментальные исследования проводились с использованием пороховой нагружающей установки (ПНУ) калибром 14,5 мм в два этапа. Целью экспериментальных исследований первого этапа являлось определение опытным путем параметров высокоскоростного взаимодействия (внедрение и пробитие преграды, запреградная скорость и свечение в запреградной области) инертных ударников и ударников, выполненных из различных составов РМ, по металлическим преградам.

Схема проведения экспериментальных исследований первого этапа представлена на рисунке 1.