

В. Л. ЛЕВШИН, Р. К. ПИРИНЧИЕВА, А. В. СТАНКОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОСФОРОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОСНОВАНИЯ

Разработана методика получения фосфоров со смешанным основанием $Y_2O_3 \cdot In_2O_3$, активированных редкоземельными элементами. Исследовано изменение положения края фундаментального поглощения и ширина запрещенной зоны при изменении соотношения компонентов основания. Рассмотрено влияние состава основания на спектр излучения фосфоров.

За последнее время значительно увеличился интерес к изучению действия редкоземельных элементов, как активаторов различных оснований, в частности окислов [1—3]. Хорошо выраженная дискретная структура спектров излучения ионов редкоземельных элементов заметно изменяется в зависимости от внутренней структуры той среды, в которой находится ион, от симметрии и вида внутрикристаллических полей. Получен ряд интересных результатов, но многое осталось еще не ясным. Нами было произведено исследование влияния изменения постоянной решетки и ширины запрещенной зоны на центры свечения редкоземельных ионов в смешанных кристаллах.

Образцы для исследования

Для решения поставленной задачи был синтезирован непрерывный ряд твердых растворов $Y_2O_3 \cdot In_2O_3$, активированных редкоземельными элементами. В качестве исходных продуктов использовалась окись иттрия особой чистоты (99,95%), изготовленная в ГИРЕДМЕТе. Вторым компонентом служила химически чистая окись индия, подвергавшаяся дополнительной очистке. Для получения твердых растворов окиси иттрия и индия переводились в азотнокислые соли, смешивались и из смесей их растворов аммиаком осаждались соответствующие гидроокиси.

Для устранения фракционированного осаждения $Y(OH)_3$ и $In(OH)_3$ смесь соответствующих азотнокислых солей вводилась в концентрированный NH_4OH каплями, что допустимо, так как и $Y(OH)_3$ и $In(OH)_3$ в избытке осадителя не растворимы [4, 5]. Осажденные гидроокиси отфильтровывались, тщательно отмывались, высушивались при $150^\circ C$, а затем прокаливались два часа на воздухе, при постепенном повышении температуры до $1180^\circ C$. В этих условиях все гидроокиси переходят пол-

ностью в окиси. Полнота разложения гидроокисей была проверена повторными прокалками до 1180°С, которые не вызывали изменения веса препаратов.

Формула зависимости давления насыщенных паров In_2O_3 от температуры [6]

$$\lg p = - \frac{27\,791}{T} + 14,353$$

говорит о том, что в наших условиях прокалки ($t \leq 1200^\circ\text{C}$) не происходит заметного превращения In_2O_3 в In_3O_4 .

Для получения активированных фосфоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, в смесь азотнокислых солей иттрия и индия вводился редкоземельный активатор (Er, Tm, Tb, Eu) также в виде азотнокислой соли. Полученная таким образом смесь осаждалась аммиаком и прокаливалась при условиях, описанных выше; при этом в процессе совместного осаждения гидратов происходит наиболее равномерное распределение активатора в объеме основания.

Системы $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ с различным соотношением компонентов удовлетворяют всем условиям совершенного изоморфизма: оба компонента Y_2O_3 и In_2O_3 изоструктурны и сходны друг с другом по величине и характеру химической связи, так как соединения Y_2O_3 и In_2O_3 кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке типа Mn_2O_3 , симметрия T_h^7 (федоровская группа Ia_3) и постоянные решеток ($a = 10,60 \text{ \AA}$ для Y_2O_3 [7] и $a = 10,12 \text{ \AA}$ для In_2O_3 [8]) отличаются лишь на 5%, радиусы трехзарядных ионов Y^{3+} и In^{3+} — на 6,5%. Системы $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ образуют твердые растворы замещения.

Известно, что все редкоземельные элементы хорошо растворяются в Y_2O_3 и In_2O_3 вследствие большой близости величин радиусов их трехзарядных ионов с радиусами Y^{3+} и In^{3+} . Можно предположить, что в непрерывном ряду твердых растворов $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ они занимают изоморфные положения и при изменении постоянной решетки симметрия электрических полей в окружении редкоземельного иона не изменяется.

Для того чтобы доказать, что исследуемые образцы образуют непрерывный ряд твердых растворов, был проведен рентгеноструктурный анализ серии образцов с различным содержанием компонентов от чистого Y_2O_3 до чистого In_2O_3 . Для получения дебаеграмм применялось отфильтрованное k_α излучение меди. Съёмки делались на камерах с диаметрами 57,3 и 114 мм. Расчеты проводились с поправкой на толщину образца.

Полученные данные для постоянной решетки a для чистого $\text{Y}_2\text{O}_3 = 10,59 \text{ \AA}$ и для чистого $\text{In}_2\text{O}_3 = 10,11 \text{ \AA}$ хорошо совпали с литературными данными. Для промежуточных концентраций смешанных $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ кристаллов относительные интенсивности линий дебаеграмм сохраняются, что указывает на сохранение упорядоченности в твердом растворе. Полученные постоянные решеток хорошо удовлетворяют правилу Вегарда [9], как это показано на рис. 1. Подобные же результаты были получены в [10].

Спектры отражения и ширина запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны в полученной серии твердых растворов $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ определялась по спектрам отражения. Источником непрерывного спектра служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления

ДКСШ-200; отдельные участки ультрафиолетового спектра лампы выделялись спектрофотометром СФ-4, который использовался в качестве монохроматора. Регистрация спектров отражения проводилась по точкам с помощью ФЭУ-18А, усилителя постоянного тока и гальванометра. Нормировка спектров производилась по отношению к химически чистому порошкообразному MgO.

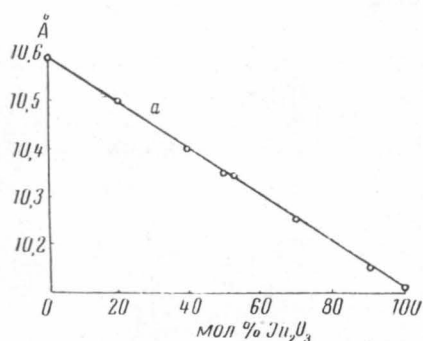


Рис. 1. Изменение постоянной решетки a с увеличением концентрации In_2O_3 .

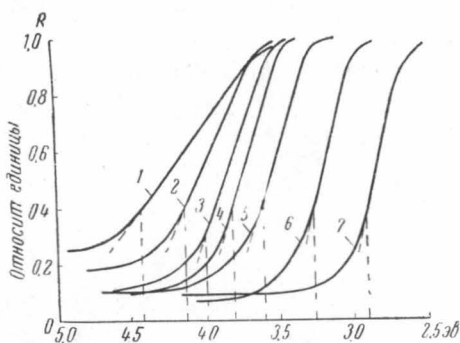


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от энергии квантов падающего света для образцов с содержанием In_2O_3 : 1 — 10%, 2 — 20%, 3 — 30%, 4 — 40%, 5 — 60%, 6 — 80%, 7 — 100%.

По спектрам диффузного отражения ширину запрещенной зоны можно определить двумя способами. Согласно одному из них определяется начало собственного поглощения кристаллической решетки. Так как фундаментальное поглощение не имеет резкой границы, то выбор начала его несколько условен. Обычно наиболее крутую часть кривой зависимости отражательной способности от энергии квантов падающего света ($R=f(E)$) можно аппроксимировать прямой линией. В работах [11, 12] начало этой прямой предлагается считать началом собственного поглощения.

Второй способ заключается в определении длины волны, соответствующей середине спада фундаментального поглощения в координатах $1-R=f(\lambda)$.

Ширину запрещенной зоны ΔE всех образцов мы определяли двумя вышеуказанными способами. На рис. 2 даны кривые зависимости коэффициента отражения R , вычисленного по отношению к MgO, в функции энергии квантов падающего света. Видно, что у всех кривых имеются хорошо выраженные линейные участки, по началу которых легко можно определить ΔE . Зависимость ΔE от содержания In_2O_3 показана на рис. 3. ΔE , определенная вторым способом, оказывается для всех образцов несколько меньше, но характер зависимости $\Delta E=f(a)$ сохраняется (на рис. 3 значения ΔE , найденные вторым способом, показаны крестиками).

Из рис. 3 видно, что ширина запрещенной зоны вначале, до содержания In_2O_3 20 мол. %, быстро уменьшается, а с дальнейшим увеличением концентраций In_2O_3 уменьшается с уменьшением постоянной решетки a медленно и уже почти линейно.

Такая зависимость наблюдается и у других твердых растворов, например, на основе $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$.

Ширина запрещенной зоны для чистого Y_2O_3 была вычислена из спектра поглощения монокристаллов Y_2O_3 , взятого из работы [1]. Полу-

ченная нами ширина запрещенной зоны для чистого In_2O_3 $\Delta E = 2,94$ эв значительно меньше значения 3,5 эв, указываемого в [13]. Причина этого расхождения пока еще не ясна.

Зависимость спектров свечения редкоземельных активаторов от постоянной решетки

Изменение постоянной решетки и изменение ширины запрещенной зоны должно изменять кристаллическое поле и отражаться на излучении фосфоров. С целью предварительного изучения этих эффектов у фосфоров на смешанной основе окисей Y_2O_3 и In_2O_3 были сняты их

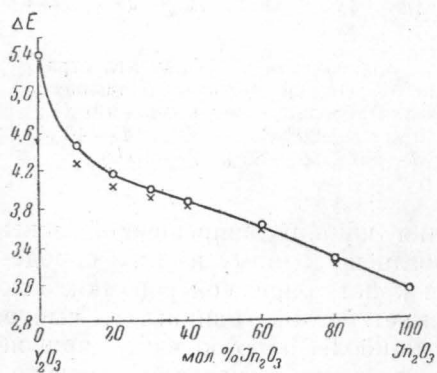


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации In_2O_3

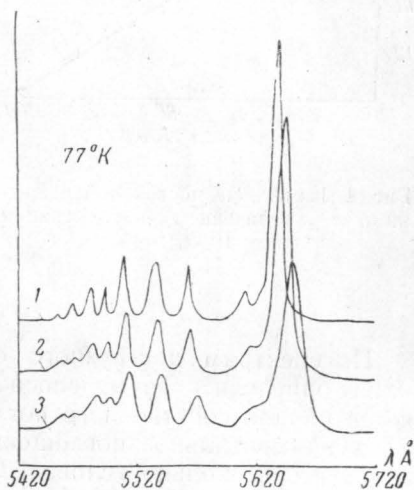


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3\text{In}_2\text{O}_3$ Er-фосфоров: 1—0% In_2O_3 , 2—20% In_2O_3 , 3—40% In_2O_3

спектры люминесценции. На рис. 4 показаны спектры люминесценции в видимой области фосфоров $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}$ для трех образцов с содержанием 0 мол. %, 20 и 40 мол. % In_2O_3 . Для удобства спектры сдвинуты по вертикали.

Из рис. 4 видно, что линейчатый характер спектра не изменяется. С добавлением In_2O_3 система линий остается одна и та же, что указывает на то, что введение In_2O_3 в решетку Y_2O_3 приводит только к изменению величины внутреннего кристаллического поля, но не изменяет характера его симметрии. С уменьшением постоянной решетки наблюдался постепенный сдвиг отдельных линий спектра Er в длинноволновую сторону, при этом для разных линий величина этого сдвига не одинакова. Качественно это можно объяснить тем, что с увеличением поля решетки происходит неодинаковое смещение различных как верхних возбужденных, так и нижних основных уровней центров свечения. К этому добавляется еще и различная величина штарковского расщепления для отдельных мультиплетов.

С увеличением концентрации In_2O_3 наблюдается и сильное падение общей интенсивности свечения, что связано с тушащим действием окиси индия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang N. C. J. Appl. Phys., **34**, 3500, 1963.
2. Ropp R. C. J. Electrochem. Soc., **111**, 47, 311, 1964.
3. Ropp R. C. Electronic Design., No. 4, 16, 1964.
4. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Томск, 1961.
5. Морозова О. Н. Химия редких элементов. М., ГОНТИ, 1938, стр. 46.
6. Шукарев С. А. и др. «Ж. общ. химии», **31**, вып. 7, 2090, 1961.
7. Pauling L., Shappel. Zs. Kristallogr., **75**, 128, 1930.
8. Wusckoff R. W. Crystal Structures, 1948.
9. Бокий Т. Б. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1960, стр. 276.
10. Schusterius C., Radurow N. Ber. Deutsch. Keram. Ges., **32**, 292, 1955.
11. Foch P. D. Proc. Phys. Soc., B **69**, 70, 1956.
12. Urbach F. Phys. Rev., **92**, 1324, 1953.
13. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., ИЛ, 1962.

Поступила в редакцию
9. 4 1965 г.

Кафедра
оптики