

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1970

УДК 535.373.1

В. Л. ЛЕВШИН, М. В. СЕНАШЕНКО

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $ZnS \cdot CdS$ -ЛЮМИНОФОРОВ АКТИВИРОВАННЫХ Mn^{++}

Исследования фотолюминесценция двух серий активированных Mn^{++} $Zn \cdot CdS$ -люминофоров с концентрацией Mn 10^{-2} г/г и 10^{-3} г/г. Показано, что при введении в сульфид цинка до 7 моль. % CdS интенсивность «самоактивированной» полосы падает, а полосы излучения Mn^{++} возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации CdS приводит к обратному явлению: интенсивность свечения полосы активатора падает, а «самоактивированной» полосы возрастает. Эти результаты объясняются поведением симметрии ближайшего окружения центра излучения.

Влияние замещения части цинка в сульфиде кадмием на люминесцентные свойства цинксульфидных люминофоров детально исследовано [1—5]. Как для самоактивированных, так и для активированных медью и серебром $ZnS \cdot CdS$ -люминофоров наблюдается монотонное изменение таких характеристик, как длина волны максимума излучения люминофоров, положение края основного поглощения и ширины линий в зависимости от содержания CdS в основании люминофора. В [2—4] показано, что кривая изменения интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации CdS имеет минимум при 7—10 моль % CdS , причем в одних исследованиях [3] это рассматривается как признак конкуренции двух полос излучения, обусловленных сверхизбыточным цинком и кадмием, а в других [4] предполагалось, что свечение излучается центром, существующим как в «чистом» ZnS , так и в «чистом» CdS , а наличие минимума свечения является результатом тушащего действия ловушек, создаваемых введением CdS . Все исследователи выбирали объектом изучения «самоактивированные» или активированные медью и серебром фосфоры, центрами излучения для которых служат ионы меди, серебра или вакансии катиона (в случае самоактивации), характеризующиеся сильным взаимодействием с окружающими лигандами. Для дальнейшего изучения причины немонотонного изменения интенсивности люминесценции в настоящей работе исследовались смешанные люминоформы с центром излучения другого типа. В качестве такого активатора мы выбрали марганец, оранжевая полоса излучения которого соответствует электронным переходам ${}^4G \rightarrow {}^6S$ в ионах марганца. Для полосы свечения Mn^{++} характерна значительная устойчивость положения при изменении решетки фосфора, что указывает на более слабое взаимодействие такого центра с окружающими полями.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Исходными веществами для приготовления люминофоров служили сульфид цинка и сульфид кадмия марки «для люминофоров» завода «Красный химик». Активатор вводился в виде солей $MnCl_2$ с концентрацией Mn 10^{-3} г/г и 10^{-2} г/г. Фосфоры готовились в закрытых тиглях в воздушной атмосфере с плавнем $NaCl$. Прокаливание производилось при $950^\circ C$ в течение 30 мин. После прокалики полученные люминофоры тщательно отмывались от плавня $NaCl$, затем каждый из образцов контролировался на однородность свечения с помощью ультрафиолетового микроскопа МУФ-2.

Установка для измерения спектров люминесценции состояла из спектрографа ДФС-12 с приемноусиливающим устройством ПС-01. В качестве источника возбуждения применялась ксеноновая лампа ДКСШ-200. Возбуждение проводилось узкими участками спектра ксеноновой лампы шириной до 10 нм, выделяемых специальным набором интерференционных светофильтров. Различная относительная интенсивность возбуждения в разных спектральных участках ксеноновой лампы уравнивалась с помощью сеток различной плотности.

Спектры возбуждения снимались на монохроматоре СФ-4. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-200. Свечение образцов сравнивалось со свечением люмогена красного, квантовый выход люминесценции которого практически постоянен во всем применяемом нами спектральном интервале [6]. Приемником излучения служил ФЭУ-19М, фототок которого после усиления регистрировался микроамперметром.

Результаты эксперимента

Возбуждение серии цинк—кадмий-сульфидных люминофоров длиной волны 365 или 313 нм ставит различные образцы этой серии в весь-

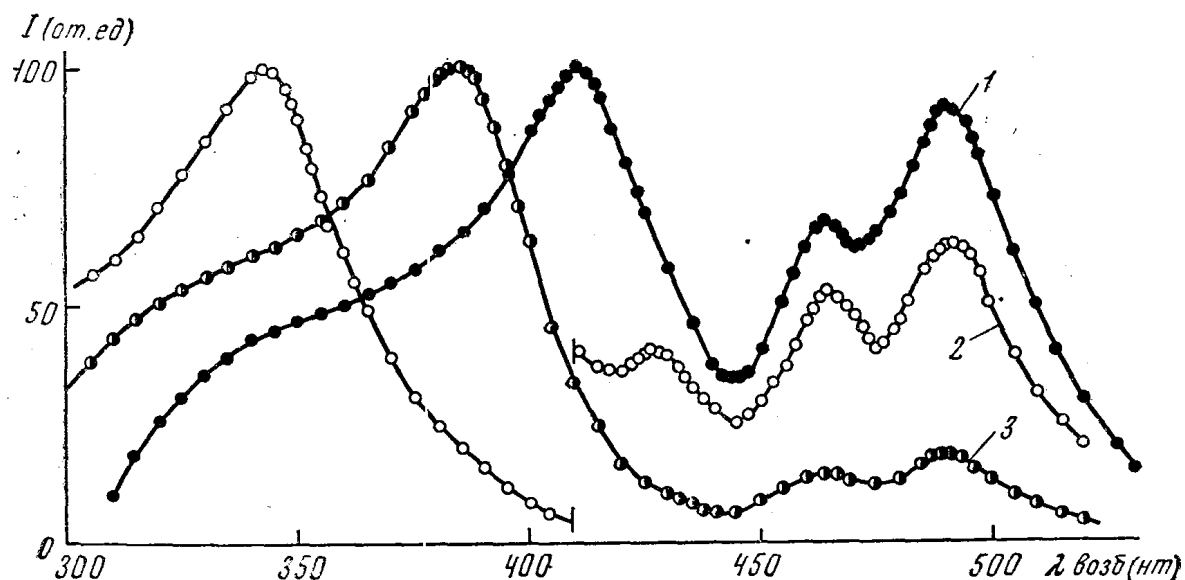


Рис. 1. Спектры возбуждения: 1 — $ZnS_{50}CdS_{50} \cdot 10^{-2} Mn$, 2 — $ZnS \cdot 10^{-2} Mn$, 3 — $ZnS_{70}CdS_{30} \cdot 10^{-2} Mn$

ма неодинаковые условия вследствие смещения максимума чувствительности в длинноволновую сторону по мере увеличения концентрации CdS . Для правильного выбора оптимальных длин волн при возбуждении образцов с различным соотношением компонент основания были

исследованы спектры возбуждения серии $\text{ZnS CdS } 10^{-2}$ Mn-фосфоров, некоторые из них представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что спектры возбуждения люминофоров типа ZnS Mn состоят из сильной полосы возбуждения «самоактивированного» центра и более слабых полос возбуждения иона Mn^{++} , которые обычно приписываются электронным переходам на уровни конфигурации $3d^5$. С увеличением содержания CdS

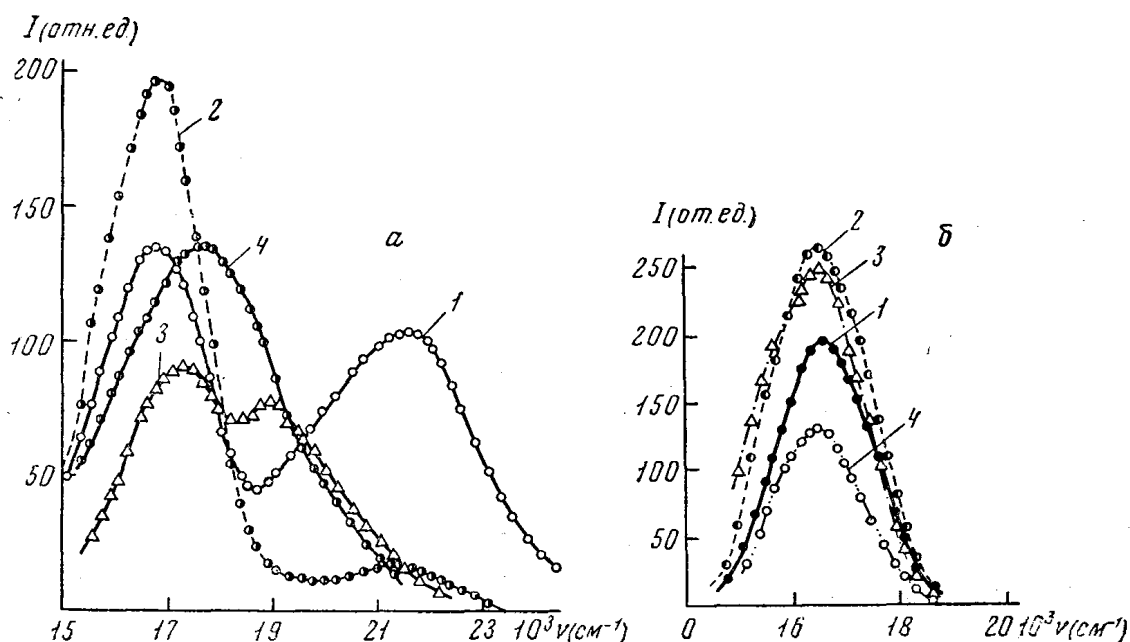


Рис. 2. Спектры люминесценции серии (а): 1— $\text{ZnS} \cdot 10^{-3}$ Mn, 2— $\text{ZnS}_{90}\text{CdS}_{10} \cdot 10^{-3}$ Mn, 3— $\text{ZnS}_{70}\text{CdS}_{30} \cdot 10^{-3}$ Mn, 4— $\text{ZnS}_{60}\text{CdS}_{40} \cdot 10^{-3}$ Mn. Спектры люминесценции серии (б): 1— $\text{ZnS} \cdot 10^{-2}$ Mn, 2— $\text{ZnS}_{90}\text{CdS}_{10} \cdot 10^{-2}$ Mn, 3— $\text{ZnS}_{70}\text{CdS}_{30} \cdot 10^{-2}$ Mn, 4— $\text{ZnS}_{60}\text{CdS}_{40} \cdot 10^{-2}$ Mn

«самоактивированные» полосы возбуждения непрерывно смещаются в длинноволновую область, а полосы возбуждения иона Mn^{++} остаются неподвижны. Это указывает на слабую связь марганцевого центра с окружающими лигандами.

На рис. 2, а показан общий вид спектров люминесценции $\text{ZnS CdS } 10^{-3}$ Mn-люминофоров. При такой концентрации Mn в спектре излучения фосфоров наблюдается две полосы свечения — «самоактивированная», характерная для неактивированных ZnS CdS -фосфоров и оранжевая полоса Mn^{++} . Введение в ZnS сульфида кадмия приводит к плавному смещению «самоактивированной» полосы в длинноволновую сторону; положение оранжевой полосы при этом практически не изменяется. При концентрации Mn 10^{-2} в спектрах излучения $\text{ZnS CdS } 10^{-2}$ Mn-фосфоров наблюдается только полоса свечения активатора $\lambda = 5850 \text{ \AA}$. Введение CdS в сульфид цинка не изменяет ее положение, а только приводит к изменению интенсивности излучения (рис. 2, б).

На рис. 3, а показана зависимость квантовой интенсивности люминесценции ($I_{\text{кв}} = \lambda^2 I / \lambda$) в максимуме излучения от отношения числа молекул CdS к общему числу молекул для серии $\text{ZnS} \cdot \text{CdS } 10^{-3}$ Mn-фосфоров, возбуждаемых в максимуме чувствительности «самоактивированной» полосы. Как и в случае неактивированных люминофоров, для основной полосы наблюдается «провал» интенсивности люминесценции при 7 моль % CdS . Что касается оранжевой полосы активатора, то для нее интенсивность в максимуме излучения возрастает при введении CdS , достигая наибольшего значения при 7 моль % CdS , а затем уменьшает-

ся до нуля, так как электронные уровни марганца в запрещенной зоне по мере сужения зоны сливаются с зоной проводимости.

На рис. 3, в представлены результаты измерения зависимости интенсивности излучения от соотношения компонент основания для $ZnS \cdot CdS \cdot 10^{-3}$ Мп-люминофоров при двух типах возбуждения — в мак-

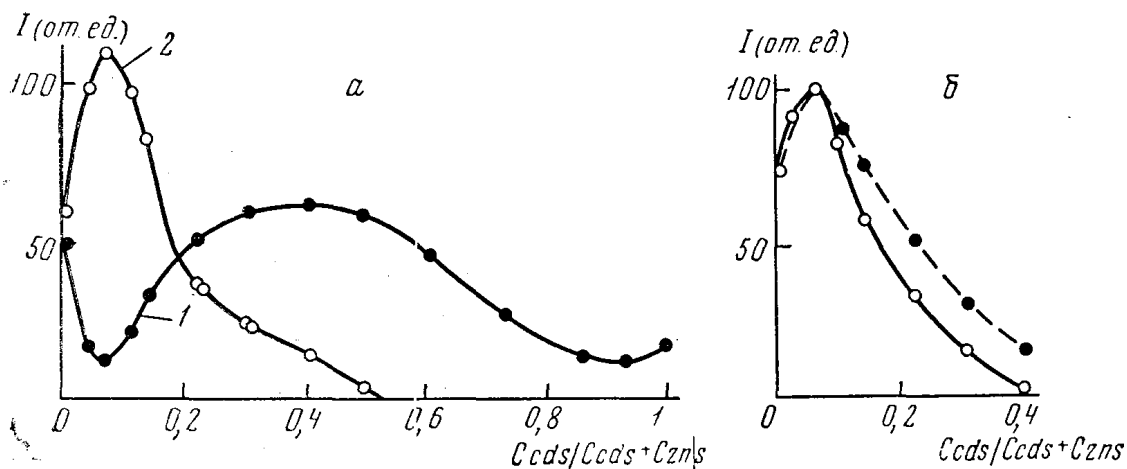


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции $ZnSCdS \cdot 10^{-3}$ Мп светосоставов при возбуждении и максимуме чувствительности основной полосы для (а): 1 — «самоактивированной» полосы, 2 — полосы свечения $\lambda = 5850$ Å. Зависимость интенсивности люминесценции $ZnSCdS \cdot 10^{-2}$ Мп фосфоров при возбуждении (б): 1 — в максимуме чувствительности «самоактивированной» полосы; 2 — в области 492 нм

симуме чувствительности «самоактивированной» полосы (кривая 1) и при возбуждении непосредственно марганцевого центра ($\lambda_{\text{возб}} = 492$ нм.) Как видно из рисунка, увеличение интенсивности излучения при введении в ZnS до 7 моль % CdS не зависит от типа возбуждения, что обусловлено, очевидно, характерным поведением иона Mn^{++} в изменяющемся поле решетки $ZnS \cdot CdS$ -фосфоров.

Обсуждение результатов

В отличие от ранее проведенных исследований [3—4], когда авторы ограничивались измерениями на серии $ZnS \cdot CdS$ -люминофоров с концентрацией CdS до 40—50 моль %, исследование полной серии фосфоров от чистого ZnS до чистого сульфида кадмия при возбуждении каждого образца в максимуме чувствительности значительно облегчает объяснение немонотонного хода зависимости интенсивности излучения от соотношения компонент основания для «самоактивированной» полосы излучения. Существование минимума интенсивности при изменении состава основания как при введении в ZnS небольших количеств CdS, так и наоборот, при введении в сульфид кадмия до 10% ZnS (см. рис. 3, а), по-видимому, связано с появлением тушащих дефектов, обусловленных уменьшением внутренней однородности центра при введении небольших количеств другого катиона в решетку.

Подтверждением такой точки зрения является увеличение интенсивного излучения оранжевого свечения марганца при введении в ZnS сульфида кадмия до 7 моль %.

По современным представлениям оранжевая полоса излучения ZnS Мп-люминофоров соответствует электронным переходам ${}^4G \rightarrow {}^6S$ в ионах Mn^{++} , замещающих ионы цинка в регулярных узлах кристаллической решетки (7). При этих переходах электронная конфигурация иона

Mn^{++} не изменяется. В состоянии 6S все пять валентных d -электронов имеют параллельные спины. В состоянии 4G для одного из d -электронов спин антипараллелен спином остальных четырех электронов, и, следовательно, электронный переход ${}^4G \rightarrow {}^6S$ запрещен правилом Лапорта и правилом интеркомбинаций. Однако спин-орбитальное взаимодействие делает этот переход разрешенным, причем вероятность перехода очень сильно зависит от симметрии электрического поля в кристалле вблизи ионов марганца. Введение в ZnS небольших количеств CdS приводит к наиболее вероятному замещению одного или двух катионов Zn^{++} на Cd^{++} , что максимально нарушает симметрию ближайшего окружения ионов Mn^{++} . Увеличение асимметрии электрического поля в кристалле приводит к увеличению вероятности запрещенных переходов ${}^4G \rightarrow {}^6S$, что и находит свое выражение в увеличении интенсивности излучения $ZnS CdS$ Mn -люминофоров при введении CdS до 7 моль % независимо от того, возбуждали ли мы люминофоры в максимуме чувствительности основной полосы (когда Mn^{++} излучает в результате резонансной передачи энергии с «самоактивированного» центра на марганцевой [8]) или возбуждаем непосредственно ионы Mn^{++} .

Таким образом, выполнение исследования показывают, что смешанные люминофоры $ZnS CdS$ при 10% одного из компонентов основания характеризуются наименьшей симметрией окружения центра излучения, что и находит свое выражение в минимумобразном изменении интенсивности излучения «самоактивированных» полос свечения при изменении соотношения компонентов основания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин В. Л., Фридман С. А. «Журн. физ. химии», **6**, 1277, 1935.
2. Дрозд Л., Лёвшин В. Л. «Оптика и спектроскопия», **10**, 773, 1961; **11**, 648, 1961.
3. Хожанов Ю. М., Бундель А. А. «Оптика и спектроскопия», **18**, 1079, 1965.
4. Гурвич А. М., Ильина М. А. «Оптика и спектроскопия», **23**, 106, 1967.
5. Lehmann W., J. Electroch. Soc., **110**, № 7, 754, 1961; **113**, № 5, 449, 1966; **113**, No. 8, 788, 1966; **114**, No. 1, 83, 1967.
6. Моргенштейн З. А., Неустроев В. Б., Эпштейн М. И. «Журн. прикл. спектроскопии», **3**, 49, 1965.
7. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., ИЛ., 1961.
8. Осико В. В. «Оптика и спектроскопия». Сб. статей, т. I, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 249.

Поступила в редакцию
11. 3 1970 г.

Кафедра
оптики