

М. В. СЕНАШЕНКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОНОВ $\text{Er}^{3+}$ В СМЕШАННЫХ ЛЮМИНОФОРАХ $\text{ZnSCdS}$

Люминофоры на основе сульфидов цинка и кадмия исследуются давно и нашли большое практическое применение. Однако их активация ионами лантаноидов мало исследована (см., например, [1—3]). Между тем такого рода исследования представляют интерес не только с точки зрения расширения класса веществ, активированных редкими землями, но позволяют получить информацию о свойствах самих матриц.

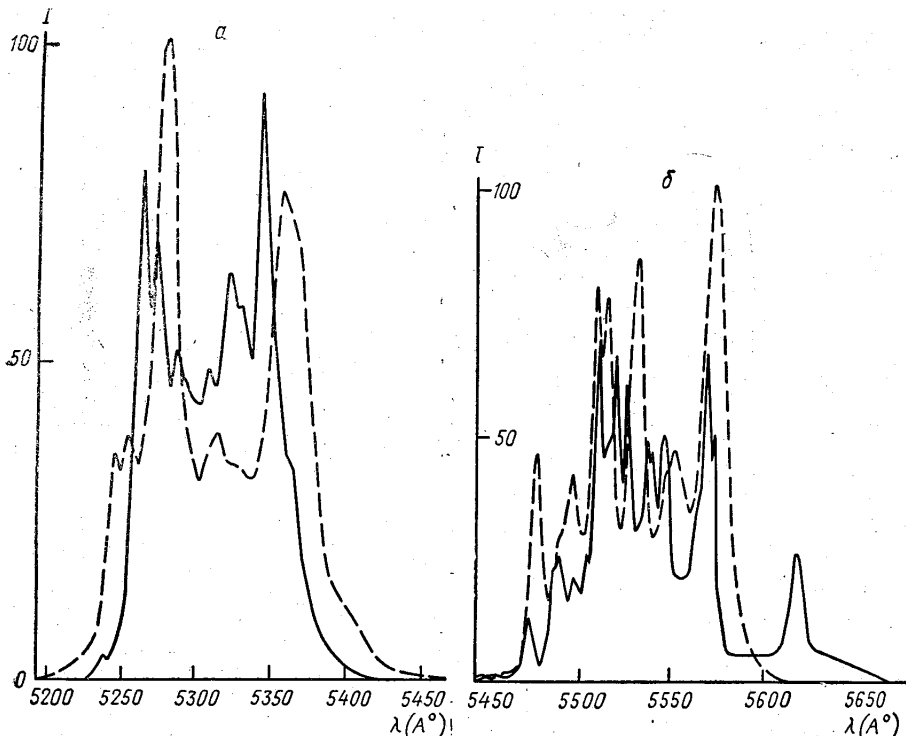


Рис. 1. Спектры излучения: *a* — группы  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4T_{15/2}$  и *б* —  ${}^4S_{3/2} \rightarrow T_{15/2}$  (сплошная линия относится  $\text{ZnSEr}$ , пунктирная — к  $\text{ZnS}_{90}\text{CdS}_{10}\text{Er}$ )

В настоящей работе исследуется фотолюминесценция  $\text{ZnSCdS}$ -люминофоров, активированных эрбием.

Исходными веществами для приготовления люминофоров служили сульфид цинка и сульфид кадмия марки «для люминофоров». Активатор вводился в виде азотнокислых солей, концентрация активатора составляла  $10^{-4}$  г/г  $\text{ZnS}$ . Люминофоры готовились без плавки при температуре прокаливания  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере сероводорода. Содержание  $\text{CdS}$  в готовых препаратах определялось методом трилометрического титрования.

Спектры излучения снимались на дифракционном спектрометре ДФС-4. Сигнал с фотоумножителя ФЭУ-17 усиливался электрометрическим усилителем постоянного тока ЭМУ-3 и записывался с помощью самопишущего потенциометра ЭПП-09. Спектры возбуждения регистрировались на спектрофотометре МРФ-2А «Hitachi». Свечение образцов сравнивалось со свечением люмогена красного, квантовый выход люминесценции которого постоянен в исследуемом спектральном интервале [10]. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСШ-200.

Спектр люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  в решетке  $\text{ZnS}$  при комнатной температуре состоит из двух групп линий излучения: 5200—5400 Å и 5450—5620 Å. Общий вид этих групп линий для  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnS}_{90}\text{CdS}_{10}\text{Er}$  представлен на рис. 1.

В идентификации этих групп линий мы исходим из того, что положение центров тяжести уровней свободного иона меняется мало при помещении иона в кристаллическую решетку. Сравнивая значения частот линий излучения свободного иона  $\text{Er}^{3+}$  с экспериментальными значениями, приходим к выводу, что первая группа связана с переходами

$${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, \text{ а вторая — } c/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}.$$

При изменении температуры от 295°K до 77°K наблюдается уменьшение интенсивности свечения группы  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , и при 77°K не наблюдается ни одной линии этой группы. Напротив, интенсивность свечения группы  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  при понижении температуры увеличивается, линии сужаются и более четко разрешаются. Аналогичная температурная зависимость интенсивности излучения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в решетках  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в интервале температур 295—77°K наблюдалась ранее в работах [5—7] и связывалась с термическим перераспределением электронов между уровнем  ${}^2\text{H}_{11/2}$  и нижележащим уровнем  ${}^4\text{S}_{3/2}$ .

Совместное исследование структуры спектра люминесценции и температурной зависимости группы линий  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  позволило построить эмпирическую схему штарковского расщепления уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{I}_{15/2}$  в решетке  $\text{ZnS}$ .

При замещении части цинка в сульфиде кадмием происходит сдвиг линий излучения в коротковолновую сторону. Наибольший сдвиг наблюдается для переходов

с дублета  $E_1E_2$  на верхние подуровни  $Z_7$  и  $Z_8$ , наименьший для переходов на  $Z_1$  и  $Z_2$ . По мере увеличения содержания кадмия смещение линий излучения происходит неравномерно. Небольшие добавки  $\text{CdS}$  (до 10 мол. %) вызывают сильный сдвиг линий, тогда как при больших содержаниях сернистого кадмия линии излучения почти не смещаются.

На рис. 2, а представлено смещение энергетических подуровней основного  ${}^4\text{I}_{15/2}$  и возбужденного  ${}^4\text{S}_{3/2}$  состояний при изменении соотношения компонентов основания. Величина штарковского расщепления уровня  ${}^4\text{S}_{3/2}$  при переходе от чистого сульфида цинка к  $\text{ZnS}_{90}\text{CdS}_{10}$  основанию изменяется от 161,5 до 150  $\text{см}^{-1}$ , а расщепление основного состояния от 360 до 260  $\text{см}^{-1}$ .

Наблюдающийся скачок в спектральном сдвиге линий излучения  $\text{Er}^{3+}$  при 10 мол. %  $\text{CdS}$  можно связать с резким изменением симметрии окружения примесного иона при таком соотношении компонентов основания. Замещение части цинка

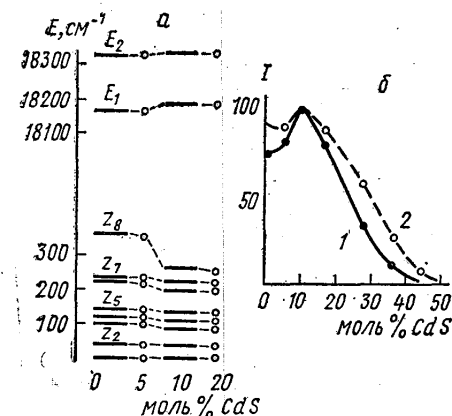


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов основания на а — штарковское расщепление уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , б: интегральную интенсивность излучения (1 — группы  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , 2 — группы  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )

в сульфиде кадмием приводит к изменению ближайшего окружения центра, которое в зависимости от количественного соотношения компонентов основания может быть различного состава:  $12\text{Zn}, 11\text{Zn}+1\text{Cd}, 10\text{Zn}+2\text{Cd}$  и т. д. При введении  $\text{CdS}$  до 10% наиболее вероятными являются изоструктуры типа  $11\text{Zn}+1\text{Cd}$  и  $10\text{Zn}+2\text{Cd}$ , т. е. ранее однородное окружение центра в  $\text{ZnS}$  сильно нарушается. При дальнейшем увеличении содержания сернистого кадмия в решетке однородность окружения вторичными катионными соседями увеличивается, поскольку ионы кадмия стремятся занять в решетке место, характеризующееся минимумом энергии, т. е. наибольшей симметрией окружения.

Характер изменения симметрии окружения примесного центра существенным образом влияет и на зависимость интенсивности излучения от концентрации второго компонента в основании.

В работе [4] было показано, что при исследовании зависимости выхода свечения от соотношения компонентов основания в «самоактивированных»  $\text{ZnSCdS}$ -люминофорах большое значение имеет правильное возбуждение различных образцов с учетом

непрерывного сдвига полосы возбуждения в длинноволновую сторону при увеличении концентрации CdS. Известно, что излучение редкоземельного центра в матрицах  $A^{IV}B^{VI}$  возникает за счет передачи энергии возбуждения от «самоактивированного» центра к редкоземельному [8—9]. Действительно, полученные нами спектры возбуждения серии ZnSCdS—Er-люминофоров хорошо совпадали с полученными ранее спектрами возбуждения «самоактивированных» образцов [4].

На двойном спектрофотометре MPF-2A были сняты спектры излучения всей серии люминофоров при возбуждении каждого образца в максимуме соответствующей полосы чувствительности. Неодинаковая интенсивность возбуждения в разных спектральных участках ксеноновой лампы уравнивалась с помощью сеток различной плотности.

На рис. 2, б представлена зависимость интегральной интенсивности наблюдаемых в видимой области групп линий излучения при изменении концентрации CdS. При введении в сульфид цинка до 10% сернистого кадмия интенсивность свечения обеих групп возрастает, что, по-видимому, обусловлено увеличением вероятности запрещенных переходов в ионах  $Er^{3+}$  при нарушении симметрии ближайшего окружения примесного иона. При дальнейшем увеличении содержания CdS в решетке основания яркость свечения образцов уменьшается, и около 44 мол.% CdS исчезает более коротковолновая группа, а около 50 мол.% и длинноволновая.

То, что видимое излучение ионов  $Er^{3+}$  в матрице ZnSCdS наблюдается только до определенной концентрации CdS в основании, связано с механизмом возбуждения PЗ центра в решетке  $A^{IV}B^{VI}$  [3, 9]. Уровень  ${}^4S_{3/2}$  возбуждается энергией  $E = E_g - E_A - E_D$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_A$  и  $E_D$  — глубина расположения акцепторных и донорных уровней соответственно.  $E_g$  с ростом концентрации CdS плавно уменьшается и при некотором соотношении компонентов основания ZnSCdSEr люминофоров энергии  $E$  недостаточно, чтобы возбудить уровень  ${}^4S_{3/2}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин В. Л. и др. «Изв. АН СССР», сер. физич., 33, № 5, 1969.
2. Лёвшин В. Л., Фридман С. А., Чихачева В. А., Шаенко В. В. «Журн. прикладной спектроскопии», 2, 1115, 1965.
3. Витриховский Н. И., Гудименко Л. Ф. «Украинский физический журнал», 15, 11170, 1970.
4. Лёвшин В. Л., Сенашенко М. В. «Оптика и спектроскопия», 29, 931, 1970.
5. Pollack A. S. J. Chem. Phys., 40, 2751, 1964.
6. Лёвшин В. Л., Пиринчиева Р. К. «Оптика и спектроскопия», 21, 319, 1966.
7. Пиринчиева Р. К. «Оптика и спектроскопия», 23, 96, 1967.
8. Трапезникова З. А. «Оптика и спектроскопия», 6, 512, 1959.
9. Anderson W. W., Rasi S. Intern. Conf. on Luminescence, 9, Budapest, 1966.
10. Моргенштерн З. Л., Неустроев В. Б., Эпштейн М. И. «Журн. прикладной спектроскопии», 3, 49, 1965.

Поступила в редакцию  
21.10 1970 г.

Кафедра  
оптика

УДК 621.384.634.3

Н. И. ТУЛИНОВА

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ В БЕТАТРОННЫЙ РЕЖИМ УСКОРЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКАХ ИМПУЛЬСА ИНЖЕКЦИИ

Изучение относительной роли в процессе захвата электронов в бетатронный режим ускорения различных участков импульса инжекции, в частности его фронтов, представляет большой интерес. Некоторые механизмы могут обеспечивать захват частиц лишь в области фронтов импульса, а не на его плоской части. Экспериментальные данные, полученные с длинными импульсами инжекции ( $\tau_{дл} \sim 1-10$  мксек), в этом отношении носят весьма противоречивый характер. Так, некоторые авторы [1—3] отмечают существенную зависимость величины интенсивности  $\gamma$ -излучения на выходе бетатрона ( $N_\gamma$ ) от того, на каком участке импульса происходит захват. Во то же время при работе других установок картина захвата оказывается иной; различие в величине заряда, захваченного на различных участках импульса, в ряде случаев не превышает