

А. КАЛДАЛУ, Хельви КЕЛЛЕ, Х. КОППЕЛ

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ CdS—Yb<sup>3+</sup>

Люминесценция CdS-люминофоров, активированных редкоземельными элементами (РЗЭ), исследована сравнительно слабо. В работе В. В. Андерсона [1] проанализированы возможности активирования последними ZnS и CdS. Характерной особенностью CdS является отсутствие в большинстве случаев после активации РЗЭ свечения и появление его только после дополнительного прокаливания люминофоров в парах S<sub>2</sub> или в H<sub>2</sub>S. В случае ZnS прокаливание в парах серы вызывает только увеличение в спектре числа полос излучения. Из более ранних работ [2-4] известно также, что свечение ионов РЗЭ появляется и в присутствии акцепторных примесей (Ag, Cu, Au). Таким образом, появление рекомбинационного свечения представляется как захват дырки на глубоком акцепторном уровне с ее последующей рекомбинацией электроном. Свечение не появляется, если отсутствует ассоциация РЗЭ—акцептор [1].

Большое значение прокаливания люминофоров в парах S<sub>2</sub> и содержания акцепторных примесей (Cu, Ag, Au) на появление свечения РЗЭ в CdS подчеркивается и в более поздних работах [5-10]. В частности, Дж. Апперсон и др. [6] при изучении CdS—Tm<sup>3+</sup> люминофоров нашли, что для получения свечения Tm<sup>3+</sup> обязательно совместное выполнение обоих условий — присутствие акцептора (Cu) и прокаливание в парах серы. Авторы считают, что энергия возбуждения передается резонансным путем от Cu на РЗЭ и что введенная медь, по-видимому, играет роль электростатического компенсатора трехвалентного иона РЗЭ, а прокаливание в атмосфере серы вызывает появление катионных вакансий, облегчающих образование ассоциаций между Cu и РЗЭ. Авторы также предполагают, что прокаливание в парах серы и присутствие Cu влияют на скорость диффузии и разбавления Tm<sup>3+</sup> в сульфиде кадмия.

А. Ф. Кокс и др. [8] обнаружили в люминофоре CdS-Ag, Er хорошее соответствие между широкими полосами свечения Ag в CdS и структурой излучения Er<sup>3+</sup>, т. е. если широкая полоса была слабой или вообще отсутствовала в люминофоре без Er<sup>3+</sup>, то таким же оставался и соответствующий пик свечения Er<sup>3+</sup>. В работе И. Ф. Брианта и др. [9] установлено, что облучение CdS—Yb<sup>3+</sup> электронами, энергия которых достаточна для выталкивания ионов S<sup>2-</sup> в междузельные положения, вызывает усиление катодолюминесценции Yb<sup>3+</sup> в сульфиде кадмия.

Целью настоящей работы было исследование системы CdS-Yb<sup>3+</sup> и sensibilization люминесценции в ней.

## Аппаратура и методика эксперимента

В настоящей работе использовали особо чистый порошок CdS без маркировки (содержание примесей меди и серебра  $< 1 \cdot 10^{-5}$ , алюминия  $< 2 \cdot 10^{-5}$ , железа, никеля  $< 5 \cdot 10^{-5}$ , цинка  $< 1 \cdot 10^{-3}$ , олова, хрома, титана, висмута, марганца  $< 5 \cdot 10^{-5}$  вес. % каждого), AgNO<sub>3</sub> марки «ч. д. а.» и Yb металлический марки «0».

Часть исходного порошка подвергали дополнительной обработке путем пересублимирования порошка в вакууме не хуже  $10^{-2}$  мм рт. ст. (рис. 1). Исходный порошок испаряли в вакууме при температуре 780°С и осаждали на поверхность с температурным градиентом. Летучие примеси вытягивались насосом и задерживались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

Для активирования к навескам сернистого кадмия по 1 г добавляли активатор в виде раствора нитрата иттербия. После высушивания под инфракрасной лампой образцы прокаливали в кварцевых трубках в непрерывной струе аргона. В течение 15 мин температуру прокаливания выдерживали около 200°С, потом в течение часа люминофоры отжигали при температуре 900°С.

Для исследования влияния серы люминофоры загружали в кварцевые ампулы и образцы выдерживали в парах серы под давлением от 0,5 до 1,0 атм при температуре 900°С в течение от 0,5 до 50 ч, после чего ампулы закаливали в холодной воде.

Для исследования влияния серебра на излучение Yb<sup>3+</sup> в CdS в образцы добавляли нитрат иттербия и нитрат серебра в виде раствора заданной концентрации.

Спектры излучения измерены при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Спектры регистрировались с помощью зеркального монохроматора SPM-2, ФЭУ-22 и селективного микровольтметра Б6-2. Для возбуждения использовали линию 365 нм ртутной лампы ДРШ-500.

## Экспериментальные результаты

Введение нитрата иттербия с последующим прокаливанием в струе аргона привело к проявлению у нашего исходного порошка характерного для Yb<sup>3+</sup> свечения в области 1 мкм (рис. 2, кривая 1). Последующая обработка в парах серы не вела к заметному повышению интенсивности излучения Yb<sup>3+</sup>, а добавление серебра уменьшало интенсивность его свечения. Такое несовпадение наших результатов с литературными данными обусловлено, по-видимому, различием использованных исходных порошков, так как методики изготовления люминофоров аналогичны.

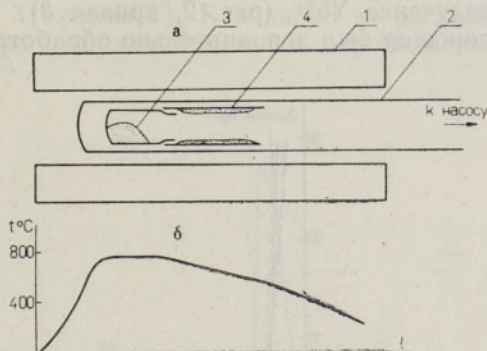


Рис. 1. Принципиальная схема аппаратуры вакуумного пересублимирования (а) и градиент температуры электропечи (б): 1 — корпус электропечи, 2 — кварцевая ампула, 3 — исходный CdS, 4 — пересублимированный CdS.

Взятый нами исходный порошок обрабатывали вакуумной откачкой при  $400^{\circ}\text{C}$  для устранения возможного избытка серы, который способствует интенсивному излучению  $\text{Yb}^{3+}$ . В другом опыте был введен избыток  $\text{Cd}$  в исходный порошок путем выдержки последнего в течение 1 ч в парах  $\text{Cd}$  при  $900^{\circ}\text{C}$  (давление паров  $\text{Cd} \sim 1 \text{ атм}$ ). Оба эти фосфора после активирования нитратом иттербия показывали интенсивное излучение  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 2, кривая 3). Только в случае, когда исходный порошок был дополнительно обработан пересублимацией в вакууме, мы

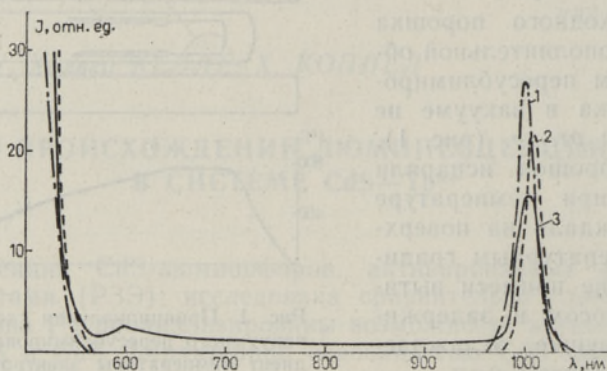


Рис. 2. Спектры излучения  $\text{CdS}-\text{Yb}^{3+}$  при  $77^{\circ}\text{K}$ . 1 —  $\text{CdS}$  неочищенный, 2 —  $\text{CdS}$  с добавкой кислорода после прокаливании в парах серы, 3 —  $\text{CdS}$  обработанный в вакууме для удаления серы.

получали люминофоры, поведение которых было сходным с литературными данными, а именно излучение  $\text{Yb}^{3+}$  возникало не сразу после введения нитрата иттербия, а только после прокаливании люминофоров в парах серы. И хотя этот порошок, очевидно, не содержал избыточной серы, нельзя считать, что отсутствие излучения  $\text{Yb}^{3+}$  после введения нитрата иттербия и появление его после прокаливании в парах серы связаны только со стехиометрией порошка, так как в этом случае остается непонятным, почему изменения стехиометрического состава пересублимированного порошка не влияет на люминесценцию  $\text{Yb}^{3+}$ . Параллельные эксперименты по активации пересублимированного порошка другими активаторами показали, что излучение и поведение фосфоров, получаемых в атмосфере аргона, более характерны для люминофоров, изготовленных на воздухе. Исходя из этого можно предположить, что хотя порошок сульфида кадмия при пересублимировании и очищается от малых количеств ряда примесей, он в то же время загрязняется кислородом. Как известно, кварцевые трубки при высоких температурах пропускают воздух, но, видимо, проникающий кислород имеет гораздо большее значение, чем обычно предполагалось. Этот кислород, внедренный в решетку  $\text{CdS}$ , по-видимому, является тушителем люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$ , а последующая проковка в парах серы способствует извлечению кислорода в виде  $\text{SO}_2$ . И действительно, когда мы при изготовлении люминофора пересублимированный исходный  $\text{CdS}$ , к которому был добавлен нитрат иттербия, прокачивали в потоке аргона, содержащего некоторое количество кислорода, свечение  $\text{Yb}^{3+}$  возникало не сразу, а лишь после дополнительного прокаливании пробы в атмосфере серы. Но если исходный порошок содержал избыточную серу, то она устраняла из порошка следы кислорода даже в том случае, когда

в атмосферу прокаливания люминофоров было добавлено небольшое количество кислорода (рис. 2, кривая 2).

В пересублимированных образцах CdS, активированных Yb<sup>3+</sup>, характерная люминесценция Yb<sup>3+</sup> появляется после добавления небольших количеств нитрата серебра. Но спектры люминесценции в этом случае отличаются от спектров образцов, получаемых прокаливанием порошка в атмосфере серы (рис. 3, кривая 2). Как видно из рисунка, после добавления серебра в спектре преобладает более длинноволновый

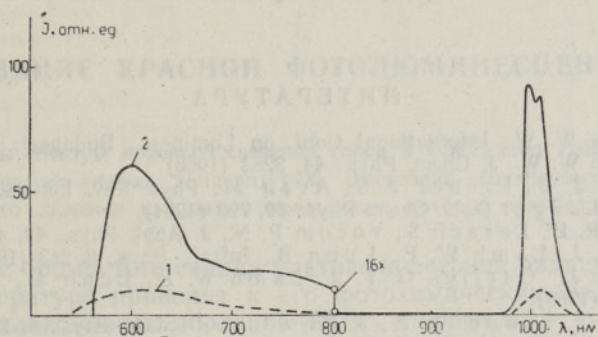


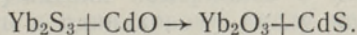
Рис. 3. Спектры излучения CdS—Yb<sup>3+</sup>—Ag<sup>+</sup> при 77° К. 1 — CdS, очищенный пересублимированием, 2 — тот же порошок после прокаливания в парах серы.

пик. Если люминофор, содержащий иттербий и серебро, прокаливать в атмосфере серы, интенсивность коротковолнового максимума также возрастает и суммарно получается более интенсивное излучение Yb<sup>3+</sup>, чем в других объектах.

### Обсуждение результатов

Способность серы вызывать люминесценцию Yb<sup>3+</sup> в сульфиде кадмия нельзя связывать с созданием ею дефектов [V<sub>Cd</sub>] в CdS, так как интенсивное свечение Yb<sup>3+</sup> наблюдается и у порошка с большим избытком кадмия.

Так как кислород препятствует появлению свечения Yb<sup>3+</sup> в сульфиде кадмия, более обоснованным кажется предположение, что сера способствует появлению излучения Yb<sup>3+</sup> путем очищения сульфида кадмия от кислорода и кислородсодержащих примесей. Кислород может внедряться в решетку CdS, например, в виде CdSO<sub>4</sub>, CdO, H<sub>2</sub>O. Эти соединения, видимо, препятствуют внедрению Yb<sup>3+</sup> в решетку, превращая сульфид иттербия в окис



Другая возможность объяснения наших результатов состоит в предположении, что кислород может действовать как тушитель люминесценции. Например, исследование кривых термовысвечивания [11] показывает, что кислород образует в сульфидах глубокие электронные ловушки, которые могут действовать как центры тушения [12].

Тот факт, что кислород нитрата иттербия не повлиял на наши результаты, очевидно, свидетельствует о значительном повышении концентрации кислорода во время пересублимирования порошка. Эта концентрация должна быть много больше количества кислорода, внедряемого в CdS в виде нитрата активатора.

## Выводы

1. Присутствие кислорода препятствует появлению свечения  $\text{Yb}^{3+}$  в сульфиде кадмия.
2. Прокаливание люминофоров  $\text{CdS} - \text{Yb}^{3+}$  в парах серы способствует извлечению кислорода в виде  $\text{SO}_2$  и появлению в результате свечения  $\text{Yb}^{3+}$ .
3. Влияние кислорода на излучение  $\text{CdS} - \text{Yb}^{3+}$  устраняется также внедрением в порошок серебра, но при этом изменяется характер излучения  $\text{Yb}^{3+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson W. W., International Conf. on Luminesc., Budapest, 1966, p. 24.
2. Anderson W. W., J. Chem. Phys., **44**, 3283 (1966).
3. Kingsley J. D., Prener J. S., Aven M., Phys. Rev. Letters, **14**, 136 (1965).
4. Ibuki S., Langer D., J. Chem. Phys., **40**, 796 (1964).
5. Shrader R. E., Larach S., Yocom P. N., J. Appl. Phys., **42**, 4529 (1971).
6. Apperson J., Lamb W. E., Lunn B., Infrar. Phys., **8**, 243 (1968).
7. Apperson J., Garlick G. F. J., Lamb W. E., Lunn B., Phys. Stat. Sol., **34**, 537 (1969).
8. Cox A. F. J., Shand W. A., J. Phys. C.: Sol. State Phys., **4**, 2962 (1971).
9. Bryant F. I., Coodwin G. K., Lowther I. E., J. Phys. C.: Sol. State Phys., **5**, 2669 (1972).
10. Blasse G., J. Luminescence, **1-2**, 766 (1970).
11. Hoogenstraaten W., J. Electrochem. Soc., **100**, 356 (1953).
12. Riehl N., Sizmann R., Naturforsch., **14a**, 394 (1959).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
14/XI 1973

A. KALDALU, Helgi KELLE, H. KOPPEL

SÜSTEEMI  $\text{CdS} - \text{Yb}^{3+}$  LUMINESTSENTSIST

Uuriti  $\text{Yb}^{3+}$  luminestsentsi süsteemis  $\text{CdS} - \text{Yb}^{3+}$ . Leiti, et hapniku juuresolek takistab  $\text{Yb}^{3+}$ -le iseloomuliku kiirguse tekkimist. Väävliaurudes kuumentamine kõrvaldab hapniku süsteemist, avaldades soodsat mõju  $\text{Yb}^{3+}$  kiirguse tekkimisele kaadmiumsulfiidis.

A. KALDALU, Helgi KELLE, H. KOPPEL

THE NATURE OF LUMINESCENCE IN THE SYSTEM  $\text{CdS} - \text{Yb}^{3+}$ 

The luminescence spectra of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion in cadmium sulphide have been studied. It was found that the presence of oxygen will prevent the appearance of the rare earth ion luminescence, and it is only annealing in S vapour that the rare earth emission begins to appear. It is concluded that the influence of S vapour consists in reducing oxygen in cadmium sulphide.