

УДК 678.046.82

Т. Г. Гальченко, В. А. Воробьев

Северо-Кавказский федеральный университет
ул. Кулакова, 2, Ставрополь, 355000, Россия

ООО Научно-производственная фирма «ЛЮМ»
ул. 1-я Промышленная, 13, Ставрополь, 355000, Россия

E-mail: galchenko.t@yandex.ru; victor@ncstu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZnS:Cu, Pb

Определены зависимости интенсивности фотостимулированной люминесценции твердых растворов ZnS:Cu, Pb от концентрации ионов меди при облучении УФ светом с $\lambda = 365$ нм и стимуляции лазерным излучением с $\lambda = 940$ нм. На основе анализа полученных зависимостей определен оптимальный состав фотостимулированного люминофора $(\text{Zn}_{0,999-x}\text{Pb}_{0,001}\text{Cu}_x)\text{S}$, где концентрация свинца была выбрана произвольно.

Ключевые слова: фотостимулированная люминесценция, активатор.

Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем является создание фотостимулированного люминофора на основе ZnS, обладающего при ИК-стимуляции лазером 940 нм интенсивной фотостимулированной вспышкой. Известно, что ИК-излучение может оказывать как тушащее, так и стимулирующее действие на люминофоры [1]. Стимуляция обычно проявляется в виде резкого кратковременного увеличения интенсивности люминесценции (вспышки), после чего наступает тушение. В настоящее время фотостимулированная вспышка люминесценции получена на монокристаллах ZnS, а также на монокристаллах ZnS, обработанных в растворе AgNO_3 при концентрации ионов Ag^+ 10^{-6} моль Ag/моль ZnS [2]. В монокристаллах ZnS с нанесенной пленкой Ag фотостимулированная вспышка люминесценции регистрировалась в зеленой полосе свечения с максимумом 520 нм. Рекомбинация в этой полосе происходит по механизму Шена – Класенса [3]. Введение в основную матрицу люминофора различных примесей (активаторов) может вызвать как увеличение интенсивности свечения, так и сильное

уменьшение интенсивности люминесценции – тушат ее. Примером люминесцирующих веществ, чрезвычайно чувствительных к наличию примесей, являются люминофоры на основе сульфидов цинка и кадмия – цинк-сульфидные люминофоры, имеющие исключительно большое значение, в частности, для электровакуумной техники. Эти люминофоры, называемые обычно вспышечными, нашли широкое применение в ряде специальных приборов (дозиметры, приборы ночного видения и т. д.), поэтому создание такого люминофора является актуальной задачей, имеющей важное научно-практическое значение.

Цель настоящей работы – изучение и оптимизация состава фотостимулированного люминофора на основе сульфида цинка, активированного ионами меди и свинца.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служила концентрационная серия образцов $(\text{Zn}_{0,999-x}\text{Pb}_{0,001}\text{Cu}_x)\text{S}$, где концентрация свинца была постоянной и составляла 0,001 ат./моль ZnS, а концентрация меди варьировалась в пределах $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ ат./моль ZnS. Концен-

трационная серия образцов была приготовлена методом твердофазного синтеза при температуре 950 °С в течение 2 часов.

Спектры люминесценции, интенсивность и кинетику фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) измеряли с применением монохроматора МДР-204, фотоприемного устройства ФПУ-1, лазера АТС-С3000-380-АМФ-810-5-F400. При измерениях интенсивности и кинетики ФСЛ образцы предварительно облучали излучением светодиода с длиной волны 365 нм в течение 5 минут, затем после выдержки в темноте в течение 30 мкс стимулировали ИК-излучением АТС-С3000-380-АМФ-810-5-F400 с длиной волны 0,940 мкм и длительностью импульса 5 мс. ФСЛ регистрировали с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 в слое порошка без связующего (геометрия 0–45°). На экране ПК регистрировали кривую разгорания и затухания (кинетику) фотостимулированной люминесценции [5].

Результаты исследования и обсуждение

На начальной стадии эксперимента была поставлена задача определения оптимальной концентрации одного из активаторов (меди), обеспечивающей максимальное зна-

чение интенсивности фотостимулированной люминесценции. Вспышка у цинк-сульфидных люминофоров при одновременном действии инфракрасных лучей и возбуждающего света ярко выражена только при низкой температуре. При обычных температурах у этих люминофоров вспышка имеется в том случае, если люминофор подвергается действию инфракрасных лучей после прекращения УФ-излучения светодиода (в процессе затухания). Интенсивную вспышку в этом случае можно получить, если в люминофор ZnS:Pb ввести медь. При введении свинца в сульфид цинка образуются глубокие электронные ловушки и сложные центры красной люминесценции, в состав которых входят ионы свинца [1]. Введение меди увеличивает эффект стимуляции. Предполагается, что медь может служить источником дырок, освобождаемых под действием ИК-излучения из синих и зеленых центров люминесценции, образованных ионами Cu^+ и Cu^{2+} и захватываемых центрами люминесценции, образованными свинцом [4].

Результаты измерения спектров стационарной люминесценции при облучении светодиодом с длиной волны 365 нм исследуемой серии представлены на рис. 1.

Как следует из представленных результатов, в спектре люминесценции присутствуют

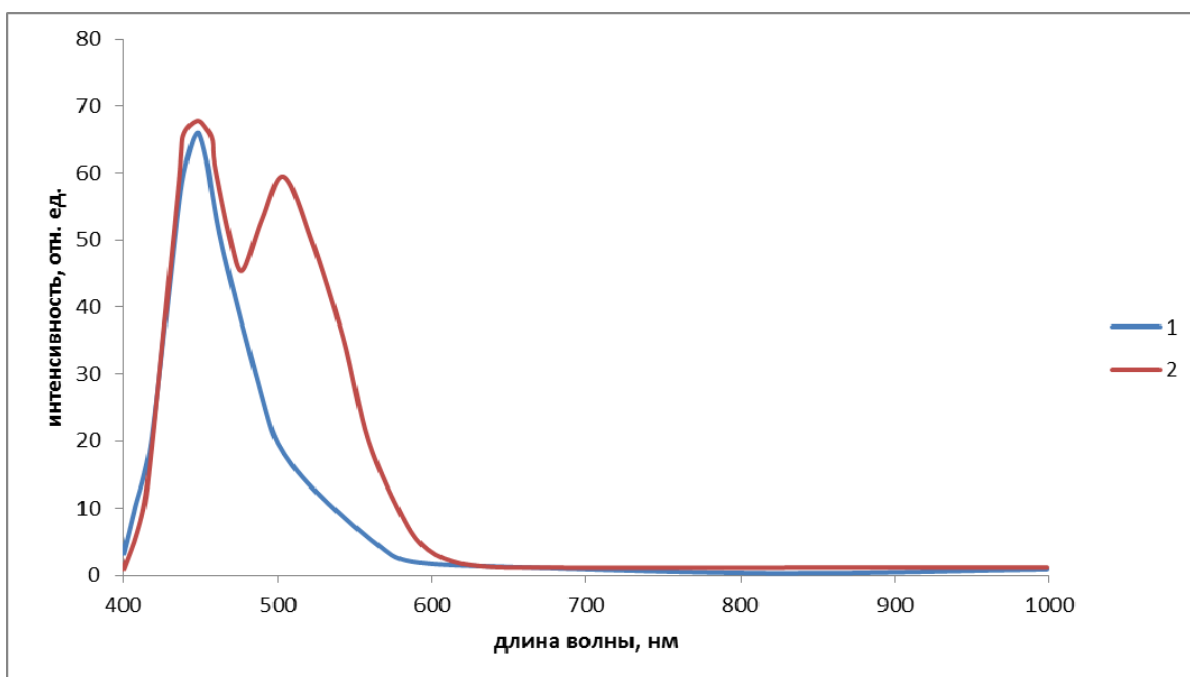


Рис. 1. Спектры излучения при облучении светодиодом с длиной волны излучения 365 нм образцов: 1 – $(\text{Zn}_{0,9988} \text{Cu}_{0,0002} \text{Pb}_{0,001})\text{S}$; 2 – $(\text{Zn}_{0,99895} \text{Cu}_{0,00005} \text{Pb}_{0,001})\text{S}$

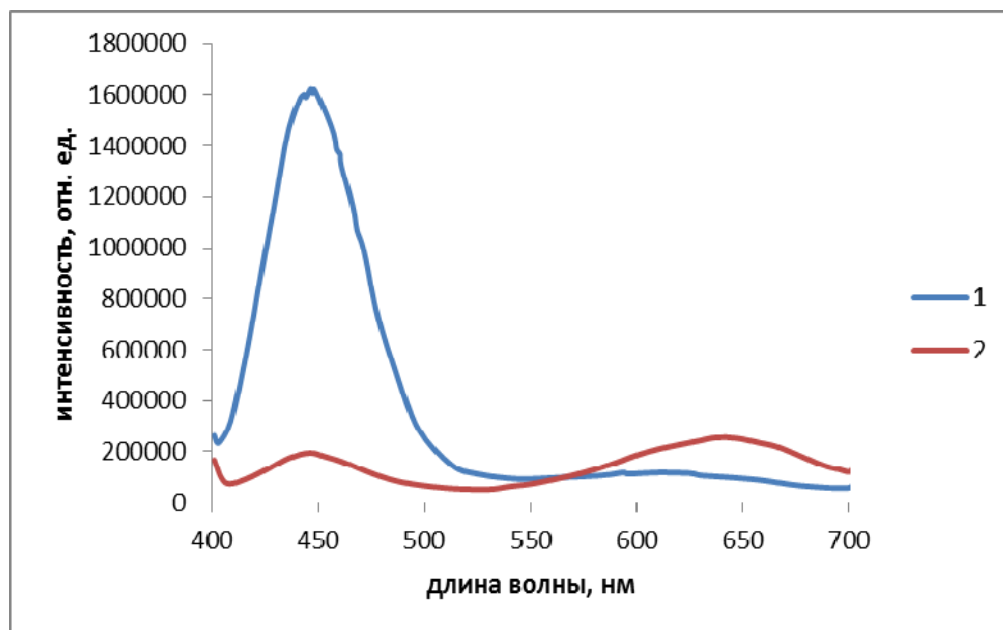


Рис. 2. Спектр люминесценции ZnS:Cu, Pb при возбуждении: 1 – УФ-светом (365 нм); 2 – одновременно УФ-светом (365 нм) и ИК-излучением (940 нм)

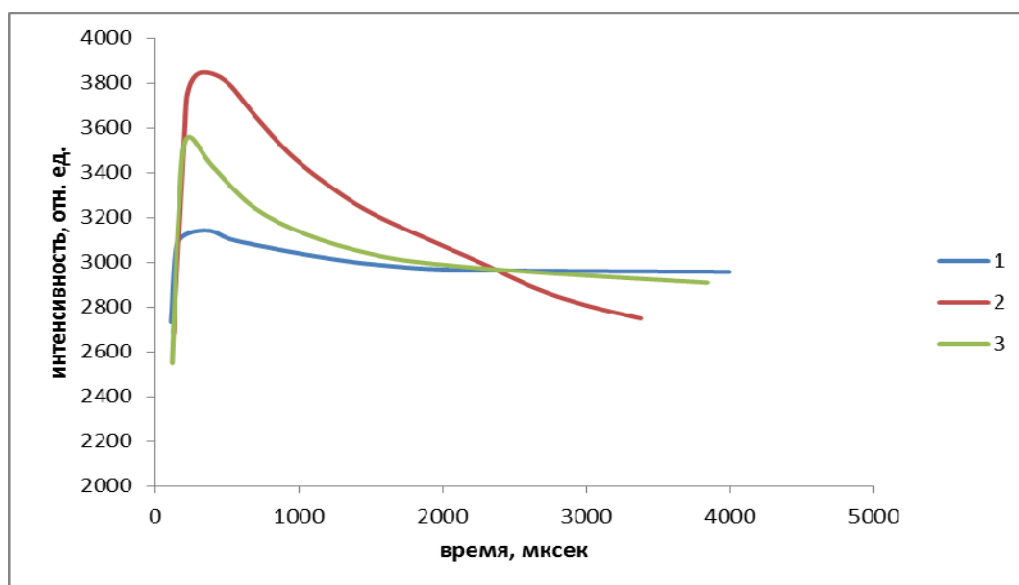


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции ZnS:Cu, Pb от времени облучения ИК-светом ($\lambda = 940$ нм) при постоянном облучении светом $\lambda = 365$ нм и от концентрации Cu (1 – $2 \cdot 10^{-4}$; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$) при постоянной концентрации Pb = 0,0010 [ат.д.]

две полосы излучения с максимумами 450 и 520 нм. При увеличении концентрации меди наблюдается перераспределение интенсивности полос излучения в пользу коротковолновой полосы. Это обусловлено тем, что медь в сульфиде цинка способна образовывать два центра свечения, связанных с

ионами разной валентности $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ и $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{+}$. При концентрации меди менее $1 \cdot 10^{-5}$ ат./моль ZnS люминофор светится в основном зеленым цветом (центр $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$). С увеличением концентрации меди ($> 5 \cdot 10^{-4}$ ат./моль ZnS) начинается образование синего центра люминесценции ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{+}$), и при дальнейшем по-

вышении содержания меди в ZnS увеличивается концентрация центров, образованных Cu_{Zn}^+ , вследствие чего наблюдается изменение цвета свечения. Красная полоса образована сложным дефектом, в состав которого входят V_{S}^{2+} , $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ и $\text{Pb}_{\text{Zn}}^{2+}$ [5].

Фотостимулированная вспышка люминесценции возникает при облучении люминесцирующих кристаллов длинноволновым светом вслед за некоторым темновым интервалом после затухания стационарной люминесценции. В предварительных экспериментах было установлено, что вспышка фотостимулированной люминесценции наблюдается в красной области спектра (рис. 2).

На всех синтезированных образцах, предварительно облученных УФ-излучением, при облучении ИК-излучением в диапазоне длин волн 650–1200 нм наблюдаются эффект фотостимулированной вспышки в полосе излучения 640 нм и эффект тушения синей полосы.

Фотостимулированная вспышка люминесценции обусловлена тем, что после затухания стационарной фотолюминесценции кристалл остается в таком состоянии, в котором часть электронов локализована на глубоких ловушках, а эквивалентное количество дырок оказывается на центрах свечения. Тогда стимуляция кристалла светом с

энергией, необходимой для ионизации глубоких центров локализации электронов, приведет к освобождению электронов из глубоких ловушек и дырок из синих центров свечения. Освободившиеся носители заряда рекомбинируют на красных центрах свечения, давая вспышку люминесценции. Фотостимулированная вспышка люминесценции быстро разгорается и затухает. Скорость затухания и интенсивность фотостимулированной люминесценции зависят от мощности стимулирующего ИК-излучения, а именно: чем выше мощность ИК-излучения, тем интенсивнее и короче фотостимулированная вспышка люминесценции.

Как видно из результатов, представленных на рис. 3, при увеличении концентрации меди от $5 \cdot 10^{-5}$ (образец 1) до $1 \cdot 10^{-4}$ (образец 2) интенсивность фотостимулированной люминесценции возрастает более чем в два раза. При дальнейшем увеличении концентрации – падает.

Результаты измерений интенсивности фотостимулированной люминесценции в полосе излучения 640 нм при облучении ИК-светом с длиной волны 940 нм в зависимости от концентрации меди при постоянной концентрации свинца 0,0010 ат./моль ZnS представлена на рис. 4.

Видно, что при изменении концентрации меди от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ат./моль ZnS наблю-

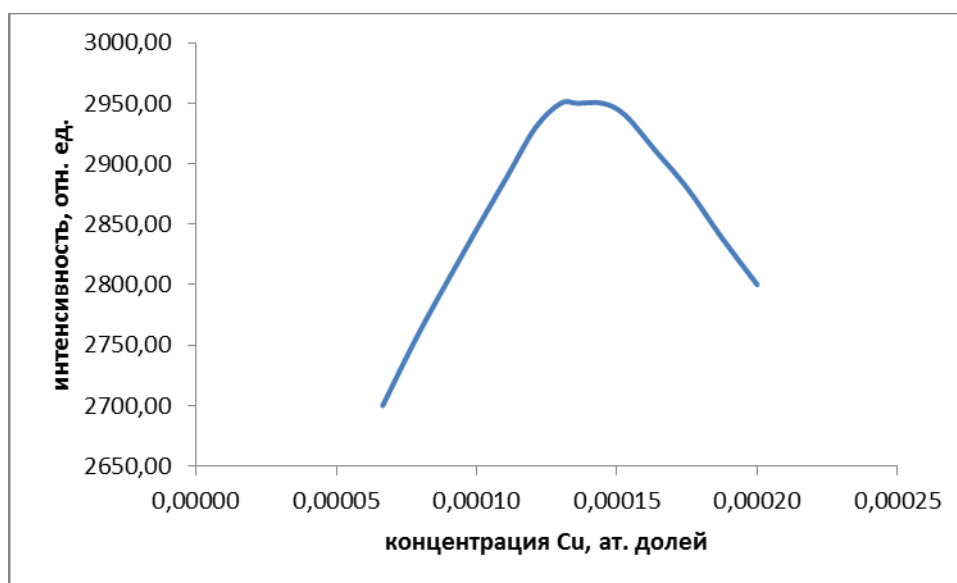


Рис. 4. Зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции $(\text{Zn}_{0,999-x}\text{Cu}_x\text{Pb}_{0,001})\text{S}$ в полосе излучения 640 нм от концентрации меди

дается рост интенсивности фотостимулированной вспышки люминесценции, при дальнейшем увеличении концентрации меди – резкий спад интенсивности вспышки. Согласно построенной зависимости была определена оптимальная концентрация меди – $1 \cdot 10^{-4}$ ат./моль ZnS, обеспечивающая максимальную интенсивность фотостимулированной люминесценции при выбранной концентрации второго активатора.

Заключение

Установлены зависимости интенсивности фотостимулированной люминесценции от концентрации активатора (меди) при накачке УФ-светом с $\lambda = 365$ нм и стимуляции лазерным излучением с $\lambda = 940$ нм. На основе анализа полученных зависимостей определена оптимальная концентрация меди $1 \cdot 10^{-4}$ ат. для люминофора $(Zn_{0,999-x} Pb_{0,001} Cu_x)S$, где концентрация свинца была выбрана произвольно.

Список литературы

1. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров: Учеб. пособие. СПб.: Высш. шк., 1971. 336 с.

2. Новиков П. В., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Минаков Д. А., Смирнов М. С. Эффект уменьшения высвеченной светосуммы вспышки люминесценции в монокристаллах ZnS // Электролюминесценция и электрофотолюминесценция. Серия: Физика, математика. 2008. № 15. С. 15–20.

3. Вознесенская Т. И., Фок В. М. О природе красной люминесценции в фосфорах ZnS – Cu // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18, № 4. С. 656–659.

4. Охотников С. С., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Молев А. А., Смирнов М. С. Формирование монодисперсных нанокластеров // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. 2004. № 10. С. 25–30.

5. Гальченко Т. Г. Исследование ФСЛ $(Zn_{0,999-x} Pb_{0,001} Cu_x)S$ // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии: Материалы XI Междунар. конф. Ставрополь, 2012. С. 204

Материал поступил в редколлегию 17.02.2013

T. G. Galchenko, V. A. Vorobyov

RESEARCH PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE OF SOLID SOLUTIONS ZnS: Cu, Pb

The dependences of the intensity of the photostimulated luminescence on the concentration of the activator – copper under irradiate by UV light with a wavelength of $\lambda = 365$ nm and laser light with $\lambda = 940$ nm are detected. On the base of the obtained dependences the optimal composition of the phosphor $(Zn_{0,999-x} Pb_{0,001} Cu_x) S$ is determined. The lead concentration was chosen arbitrarily.

Keywords: photostimulated luminescence, an activator.