

УДК 644.2: 535.37

# Управление оптическими свойствами люминофора Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, содержащего пары легирующих металлов на основе меди, серебра, марганца

© 2017 г. Н. М. СЕРГЕЕВА, КАНД. ТЕХН. НАУК; С. П. БОГДАНОВ, КАНД. ТЕХН. НАУК

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: Alnserg41@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2017

Исследованы структурные параметры, оптические и люминесцентные свойства люминофора Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S — твердого раствора на основе сульфидов цинка и кадмия, содержащего одну из пар легирующих ионов: медь и серебро, марганец и серебро или марганец и медь. Синтез и одновременное с ним легирование люминофора проведены методом коллоидной химии. Показано, что легирование совместно двумя ионами вызывает снижение кристаллографической симметрии кубической решетки матричного твердого раствора. Наблюдается уширение спектра фотолюминесценции легированных твердых растворов в длинноволновую область излучения. Легирование люминофора медью в паре с серебром позволяет получить белую люминесценцию и увеличить интенсивность ее излучения в 2 раза на длине волны 500 нм по сравнению с нелегированным твердым раствором.

**Ключевые слова:** коллоидный метод, белая люминесценция, марганец, медь, серебро, твердый раствор, искажение решетки.

**Коды OCIS:** 160.4760, 250.5230, 340.0340

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема улучшения оптических свойств люминофоров на основе трехкомпонентных твердых растворов, содержащих цинк, кадмий, серу или селен, по-прежнему актуальна. Они интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически для выявления новых фундаментальных свойств и потенциальных возможностей их применения в наноустройствах и светоизлучающих диодах [1, 2]. В обзоре [3] показано, что среди различных методов синтеза люминесцентных материалов предпочтение отдается золь-гель методам, в частности, одному из его вариантов — коллоидному методу получения первичных нанокристаллов полупроводников A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> и их твердых растворов CdS-ZnS. Коллоидный метод синтеза люминофоров простой и доступный, не требующий для реализации процесса ни вакуума, ни высоких температур. Он позволяет с высоким выходом синтезировать композиционные неорганические материалы различного назначения, легированные в широком интервале строго дозированных концентраций, в том числе люминофоры. Метод

основан на фундаментальных закономерностях формирования дисперсных систем различной размерности.

Легирование сульфида цинка медью в сочетании с серебром или марганцем позволяет создать электролюминофоры с улучшенными оптическими свойствами [4–6], люминесценция которых возбуждается постоянным и переменным электрическим полем. Эффект повышения интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) твердых растворов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S наблюдался при легировании серебром [7, 8], а также медью [9]. Подобный эффект получен при введении высокотемпературными методами в люминофор ZnS одновременно Cu, Ag, Cl [3].

Целью работы является изучение влияния на оптические свойства люминофора на основе твердого раствора Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S введения пар легирующих ионов (ЛИ) в сочетаниях Cu + Ag, Mn + Ag, Mn + Cu. Концентрации Cu, Ag, Mn приближены к их содержанию в промышленных люминофорах, а именно Cu 0,02 мас %, Ag (0,06–0,11) мас %, Mn 1,0 мас %.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика синтеза и анализа

Твердый раствор сульфидов цинка и кадмия получали методом коллоидного осаждения реакцией двойного обмена. Твердый раствор Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S синтезировался при соотношении  $M_{Zn}/(M_{Cd} + M_{Zn}) = [(0,9 \text{ моль} + 65,39 \text{ г/моль}) / (0,1 \text{ моль} \times 112,41 \text{ г/моль} + 0,9 \text{ моль} \times 65,39 \text{ г/моль})] 100\% = 84\%$ , что соответствовало значению  $x = 0,90$ . В процессе синтеза твердые растворы легировались ионами металлов в сочетаниях: медь + серебро, марганец + серебро, марганец + медь. Для синтеза использовались следующие реактивы: дигидрат ацетата цинка (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O, «х.ч.» ГОСТ 5823-78, тетрагидрат азотнокислого кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, «х.ч.» ГОСТ 6262-79, тетрагидрат ацетата марганца (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn·4H<sub>2</sub>O, «чда» ГОСТ 16538-79, дигидрат ацетата меди (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O, «ч» ГОСТ 5852-79, азотнокислое серебро AgNO<sub>3</sub>, «х.ч.» ГОСТ 1277-75, наонагидрат сульфида натрия Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, «чда» ГОСТ 2053-77 и дистиллированная вода ГОСТ 4517-87. Все реактивы дополнительной очистке не подвергались.

Осаждение сульфидов проводилось при нормальных условиях в две стадии. Первая стадия заключалась в приготовлении водных растворов ацетата цинка и азотнокислого кадмия, содержащих медь (в виде ацетата), серебра (в виде азотнокислой соли), марганца (в виде ацетата) и водного раствора сульфида натрия. Растворы ацетата цинка и сульфида натрия имели концентрацию 1 моль/л.

На второй стадии проводилось осаждение легированных сульфидов цинка и кадмия одновременным сливанием двух растворов при постоянном перемешивании. Осадки отделялись от раствора и после вакуумной сушки исследовались их оптические и структурные характеристики.

Исследуемые образцы были обозначены следующим образом (см. таблицу): нелегированные — сульфид цинка ZnS — образец 1, сульфид кадмия CdS — образец 2, твердый раствор — образец 3, твердый раствор, легированный ионами в сочетании Cu + Ag — образец 4, твердый раствор, легированный Mn + Ag — образец 5, твердый раствор, легированный Mn + Cu — образец 6.

Оптические и люминесцентные свойства легированных твердых растворов характеризовались спектрами ФЛ и оптического поглощения света. Все оптические измерения проведены при комнатной температуре.

Спектры ФЛ получены на спектрофлуориметре AvaSpec-3648, возбуждение фотолюминесценции проводилось ультрафиолетовым излучением лампы низкого давления MD BLB-30 W. Необходимая область возбуждения соответствовала длине волны излучения 365 нм (энергия фотона 3,4 эВ) и вы-

делялась из спектра излучения лампы светотростром УФС6.

Спектры диффузного отражения люминофоров получены на спектрометре Specord M-200 (Analytik Jena, Германия). В качестве оптического эталона использован Spectralon.

Спектры оптического поглощения пересчитывались из спектров диффузного отражения исследуемых образцов по формуле Гуревича–Кубелки–Мунка [10]

$$F = (1 - R)^2 / 2R = \alpha / s, \tag{1}$$

где  $F$  — функция Гуревича–Кубелки–Мунка,  $R$  — коэффициент отражения (%),  $\alpha$  — константа поглощения,  $s$  — константа рассеяния света.

Без учета рассеяния функция Гуревича–Кубелки–Мунка сводится к константе поглощения

$$F = \alpha. \tag{2}$$

По спектрам поглощения определялась оптическая ширина запрещенной зоны (ОШЗЗ).

Фазовый состав и кристаллическая структура осадков определялись методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского минидифрактометра «Дифрей» с характеристическим излучением медного анода CuK<sub>α</sub> (длина волны излучения  $\lambda = 0,15418$  нм) и линейного координатного детектора. Съемка выполнена в диапазоне двойных углов дифракции 2 $\theta$  от 10 до 70°. Первичная обработка дифрактограмм проведена с помощью компьютерной программы DIFWIN [11]. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась при использовании программного пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов были рассчитаны средние размеры кристаллитов (средние размеры областей когерентного рассеяния — ОКР). Расчет проведен по формуле Шеррера [12]

$$D = K\lambda / [\beta \cos((2\theta)/2)]^{-1}, \tag{3}$$

где  $D$  — средний размер ОКР,  $K$  — константа (значение  $K$  зависит от способа, которым определены уширения линии и формы кристаллов; в данном случае  $K \approx 1$ ),  $\beta$  — ширина кривой распределения интенсивности на половине высоты максимума рефлекса,  $\theta$  — угол Брэгга.

Концентрации марганца, меди, серебра в твердом растворе определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора «Квант-2Т».

Для регистрации ионов Mn<sup>2+</sup> в твердом растворе использовался стандартный ЭПР-спектрометр EPR PS100.X (рабочая частота 9,5 ГГц, чувствительность 5×10<sup>10</sup> спин/Гс). Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — явление резонансного поглощения электромагнитного излучения диапазона сверхвысоких частот (сантиметровые волны

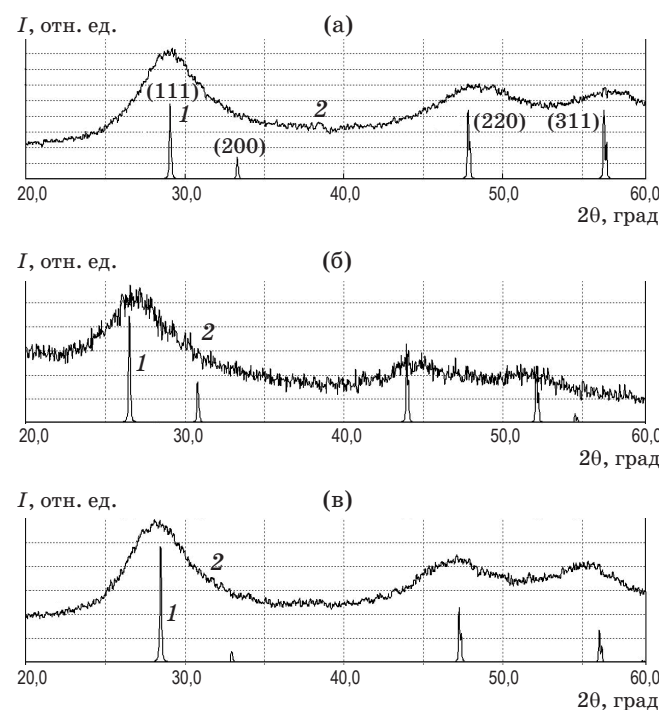
от 300 МГц до 300 Гц) образцом, помещенным во внешнее постоянное магнитное поле, когда энергия сверхвысокочастотного (СВЧ) кванта равна значению энергетического зазора между электронными уровнями. Основой ЭПР-спектрометра является помещенный во внешнее магнитное поле резонатор, сопряженный посредством волноводного тракта с источником СВЧ излучения и системой регистрации отраженной от резонатора мощности. Для определения  $g$ -фактора спектроскопического расщепления Ланде и концентраций парамагнитных центров были использованы стандартные образцы, содержащие ионы  $Mn^{2+}$  и  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Нелегированные сульфиды цинка и кадмия, а также твердый раствор $Cd_{1-x}Zn_xS$

Дифрактограммы синтезированных образцов (кривые 2) и соответствующих им эталонов (кривые 1), полученные с использованием программного пакета Crystallographica Search-Match для идентификации пиков, приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, сульфиды цинка (обр. 1, кривая 2, рис. 1а) и кадмия (обр. 2, кривая 2, рис. 1б), синтезированные коллоидным методом, имеют ярко выраженные рефлексы от кристаллографи-



**Рис. 1.** Дифрактограммы синтезированных образцов (а — образец 1, б — образец 2, в — образец 3; кривые 2) и соответствующих им эталонов (а — ICDD PDF № 03-0579, б — ICDD PDF № 10-0454, в — ICDD PDF № 24-1137; кривые 1).

ческих плоскостей отражения (111), (220), (311), характерные кубической структуре. Таким образом, дифрактограммы нелегированных сульфидов цинка и кадмия подтвердили их кубическую гранецентрированную решетку с пространственной группой  $F\bar{4}3m$ .

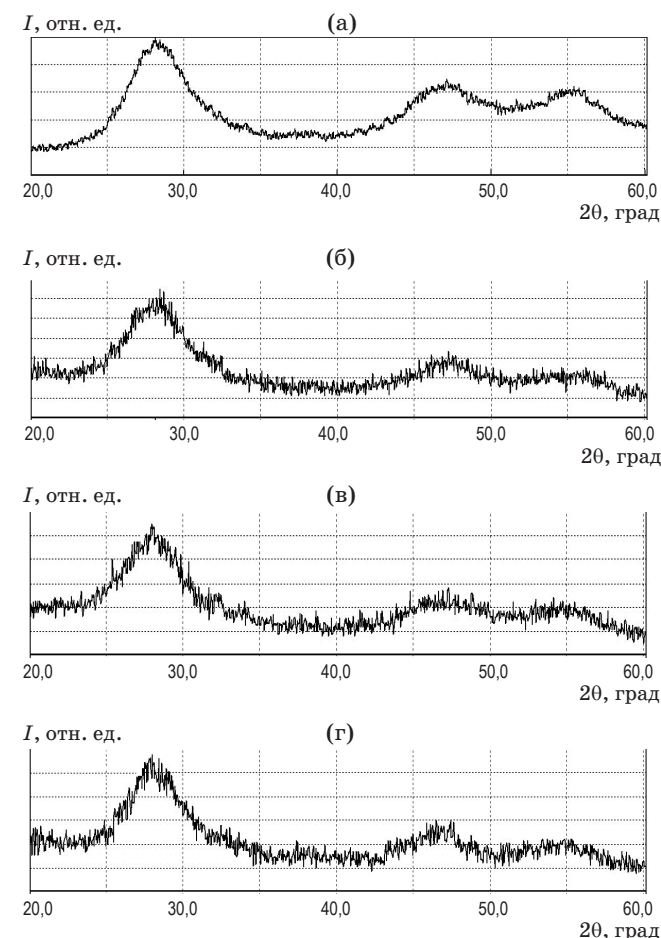
Включение кадмия с большим ковалентным тетраэдрическим радиусом, чем у цинка, в структуру  $ZnS$  увеличивает постоянную решетки на  $0,024 \text{ \AA}$ , следовательно, характерный рефлекс (111), а также рефлексы (200), (220), (311) при меньших углах дифракции смещаются в сторону уменьшения угла дифракции (кривая 2, рис. 1в). Ковалентные тетраэдрические радиусы кадмия и цинка составляют  $0,141\text{--}0,148$  и  $0,125\text{--}0,131$  нм соответственно. Постоянные кубической решетки  $a_c$   $CdS$ ,  $ZnS$  и  $Cd_{1-x}Zn_xS$  вычислялись по известной формуле для кубической модификации [13, 14] и составили  $0,572$ ,  $0,533$  и  $0,548$  нм соответственно. Смещение центров тяжести рефлексов в результате внедрения  $Cd$  в решетку  $ZnS$  подтверждает формирование твердого раствора замещения  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (кривая 1, рис. 1в). На этом основании образец 3 (кривая 1, рис. 1в) идентифицирован как твердый раствор  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$  кубической модификации с пространственной группой  $F\bar{4}3m$  (JC DD PDF 24-1137), что по составу соответствует исходному раствору.

### Легирование твердого раствора $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$ парами ЛИ, в составе которых медь, серебро, марганец

На рис. 2 приведены дифрактограммы синтезированного твердого раствора  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$  как нелегированного, так и легированного ионами металлов в сочетаниях  $Cu + Ag$ ,  $Mn + Ag$ ,  $Mn + Cu$ .

Как видно из рис. 2, дифрактограммы всех синтезированных образцов имеют широкие рефлексы, свидетельствующие о том, что исследуемые образцы имеют малые размеры блоков ОКР [15], которые могут быть рассчитаны по формуле Шеррера [12]. Дифрактограммы нелегированного твердого раствора, а также твердых растворов, содержащих сочетания ЛИ, имеют по три рефлекса. На всех кривых (рис. 2) характерный рефлекс при малых углах  $2\theta$  (приблизительно  $27,65\text{--}28,11^\circ$ ) наиболее четко выражен, а рефлексы при больших углах  $46,49\text{--}47,10$  и  $54,66\text{--}55,39^\circ$  — широкие и менее четко выражены.

Общий вид дифракционных картин твердых растворов, содержащих ЛИ (рис. 2б–г) и без них (рис. 2а), схож. На основании этого, а также того, что нелегированный твердый раствор (кривая 2, рис. 1в и рис. 2а) идентифицирован нами как твердый раствор  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$  кубической модификации, и кристаллическую основу твердого раствора, содержащего ЛИ, можно отнести к кубической с пространственной группой  $F\bar{4}3m$  (ICDD PDF 24-1137).



**Рис. 2.** Дифрактограммы люминофоров на основе синтезированного нелегированного (а) твердого раствора  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$  и легированных ионами в сочетаниях  $Cu + Ag$  (б),  $Mn + Ag$  (в),  $Mn + Cu$  (г).

Ориентированное искажение кубической гранецентрированной решетки было выявлено при прецизионном определении параметров решетки методом графической экстраполяции по Рейли–Нельсону [14, 16, 17]. В рассматриваемом случае зависимость параметра  $a_c$  кубической решетки от экстраполяционной функции  $\cos^2\theta/\sin\theta$  — нелинейная. Точки от рефлексов [111], [220], [311] образцов 3–6 всегда были смещены относительно линии тренда графической экстраполяции. Такой эффект по мнению авторов объясняется закономерным искажением кристаллической кубической решетки благодаря особенностям коллоидного метода осаждения, обусловленным совместным осаждением как основных, так и присутствующих в растворе катионов и анионов. Проведенный анализ смещения рефлексов по аналогии с работой Богданова [14] и в данном случае показал, что в исследованных образцах происходит искажение гранецентрированной решетки, приводящее к понижению симметрии до гексагональной. Поэтому ориентированно искаженную кубическую решет-

ку каждого из исследованных образцов удобнее описывать как гексагональную, приняв за структурный параметр «с» пространственную диагональ куба [111]. Тогда плоскости (111), (220) и (311) кубической решетки будут соответствовать плоскостям (003), (110) и (201) гексагональной соответственно [14, 17].

В таблице приведены данные по концентрации сочетаний ЛИ в люминофоре на основе твердого раствора  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$  и структурные параметры элементарных решеток: кубической —  $a_c$ , гексагональной —  $c_h$  и  $a_h$ , а также структурные параметры нелегированных сульфидов цинка и кадмия.

Как видно из таблицы, содержание марганца, меди и серебра в образцах, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, ниже, чем было введено в начале процесса коллоидного осаждения сульфидов. По мнению авторов, расхождение данных по содержанию компонентов в готовых образцах и в растворе может быть вызвано следующими причинами. Сульфид марганца при осаждении частично мог войти в решетку твердого раствора, а частично остаться на его поверхности и на следующей стадии приготовления люминофора мог быть удален во время промывки образца.

Структурные параметры решетки твердого раствора изменяются в зависимости от состава и положения пар ЛИ (таблица) в кристаллической решетке, которое обусловлено геометрическими и химическими факторами (размер иона, валентность, длина связи). Легирование твердого раствора двумя ионами одновременно приводит к ориентированному нарушению его внутренней структуры, в том числе и кристаллографической симметрии.

Легирование твердого раствора ионами металлов, как и внедрение кадмия в решетку сульфида цинка в процессе формирования твердого раствора, смещает центры тяжести всех рефлексов, в том числе первого — наиболее четко выраженного рефлекса (111), в сторону малых углов дифракции (рис. 2б–г) по сравнению с соответствующими рефлексами на дифрактограмме нелегированного твердого раствора (рис. 2а). Смещение центра тяжести дифракционных максимумов обусловлено увеличением межплоскостного расстояния в элементарной ячейке в результате внедрения пар ЛИ в объем кубической решетки матричного твердого раствора. Так, смещение первого дифракционного максимума приводит к смещению межплоскостного расстояния в диапазоне приблизительно от  $0,01$  ( $Mn + Ag$ ) до  $0,12 \text{ \AA}$  ( $Cu + Ag$ ), второго и третьего приблизительно одинаково — от  $0,002$  ( $Mn + Ag$ ,  $Cu + Ag$ ) до  $0,014 \text{ \AA}$  ( $Mn + Cu$ ). Смещение центра тяжести рефлексов вероятно объясняется закономерным искажением кубической кристаллической решетки, обусловленным внедрением в нее пар ЛИ в диапазоне заданных концентраций. Именно встраивание пар ЛИ в узлы или между-



Характеристики исследованных образцов

Образцы	№ образца	Содержание Mn, Cu, Ag в $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$ (в скобках — введено при синтезе), г/г $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$			Структурные параметры, нм		
		Mn	Cu	Ag	$a_c$	$c_h$	$a_h$
ZnS	1	—	—	—	0,533	0,923	0,377
CdS	2	—	—	—	0,572	0,991	0,410
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$	3	—	—	—	0,548	0,949	0,386
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S + (Cu + Ag)$	4	—	0,014 (0,02)	0,036 (0,06)	0,549	0,950	0,385
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S + (Mn + Ag)$	5	0,151 (1,16)	—	0,048 (0,106)	0,552	0,957	0,386
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}S + (Mn + Cu)$	6	0,184 (1,15)	0,013 (0,02)	—	0,554	0,960	0,390

узли при этих концентрациях позволяет создать подобное смещение рефлексов на дифрактограмме по сравнению с их положениями у нелегированного твердого раствора.

В этой связи анализ дифрактограмм позволяет установить положение в решетке твердого раствора внедренных ЛИ.

У образца 4 (таблица) практически не изменяются структурные параметры кристаллической  $a_c$  кубической,  $c_h$ ,  $a_h$  гексагональной решеток. Однако пара Cu + Ag в этом образце может изменять межатомные расстояния внутри плоскостей (111).

У образцов 5, 6 (таблица) увеличиваются структурные параметры  $a_c$  кубической решетки,  $c_h$  гексагональной решетки, но параметр  $a_h$  гексагональной решетки не изменяется —  $a_h = 0,386$  нм. По тенденции изменения структурных параметров можно предположить, что в образце 5 пара ионов Mn + Ag и в образце 6 ионы Mn + Cu сосредоточены между плотнейшими слоями (111) и раздвигают их, не изменяя межатомные расстояния внутри самих кристаллографических слоев (111).

На основании анализа дифрактограмм можно определить положение меди, марганца и серебра в решетке твердого раствора и связать его с цветом люминесценции. Например, положение марганца и серебра между слоями (111) в решетке обуславливает белую люминесценцию (рис. 6, точка 5).

Однако положение ЛИ в решетке может быть проанализировано также по спектрам ФЛ. Этот анализ выполнен ниже.

У образца 6 (таблица) увеличены параметры решеток как  $a_c$  кубической, так и  $a_h$ ,  $c_h$  гексагональной. По тенденции роста параметров  $a_c$ ,  $c_h$  и  $a_h$  можно предположить, что ионы Mn + Cu образуют твердые растворы замещения. Это предположение очевидно, поскольку край спектра поглощения образца 6 (кривая 4, рис. 3в) сильно отличается от края спектра нелегированного твердого раствора (кривая 1, рис. 3г).

Внедренные в решетку  $Cd_{1-x}Zn_xS$  пары легирующих ионов вызывают деформацию, а их положение в решетке — ориентированное искажение ее кристаллографической структуры. Эти эффекты обусловлены кристаллохимическими свойствами, главными из которых являются тетраэдрический ковалентный радиус, а также электронное строение ЛИ, степень окисления. Наибольшее влияние на ориентированное искажение кристаллографической структуры оказывают ионы в сочетании Mn + Cu.

Размеры тетраэдрических ковалентных радиусов меди, серебра и марганца составляют 1,35, 1,52 и 1,44 Å соответственно [13].

Легирующие твердого раствора позволило увеличить средние размеры кристаллитов, или ОКР: рассчитанные по формуле (3) они находятся в пределах от 1,9 до 2,2 нм. Средние размеры ОКР легированных твердых растворов — 2,0 (обр. 4), 2,1 (обр. 6), 2,2 нм (обр. 5), нелегированного твердого раствора (обр. 3) — 1,9 нм.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ и оптического поглощения твердых растворов, содержащих ионы Cu + Ag, Mn + Ag и Mn + Cu. На рис. 3г приведен спектр поглощения нелегированного твердого раствора.

Как видно из рис. 3а, б, спектры ФЛ различаются по форме и интенсивности в максимуме люминесценции. Введение ионов Mn + Ag позволяет получить четко очерченный максимум и наибольшую интенсивность (кривая 3, рис. 3а). Максимумы ФЛ твердого раствора, содержащего Cu + Ag (обр. 4), на длине волны излучения  $\lambda \approx 537$  нм, содержащего Mn + Ag (обр. 5), на  $\lambda \approx 526$  нм, а также нелегированного твердого раствора (обр. 3) на  $\lambda \approx 529$  нм приходятся на зеленую область спектра. Максимум интенсивности ФЛ твердого раствора, содержащего Mn + Cu (обр. 6), на  $\lambda \approx 570$  нм приходится на желтую область спектра.

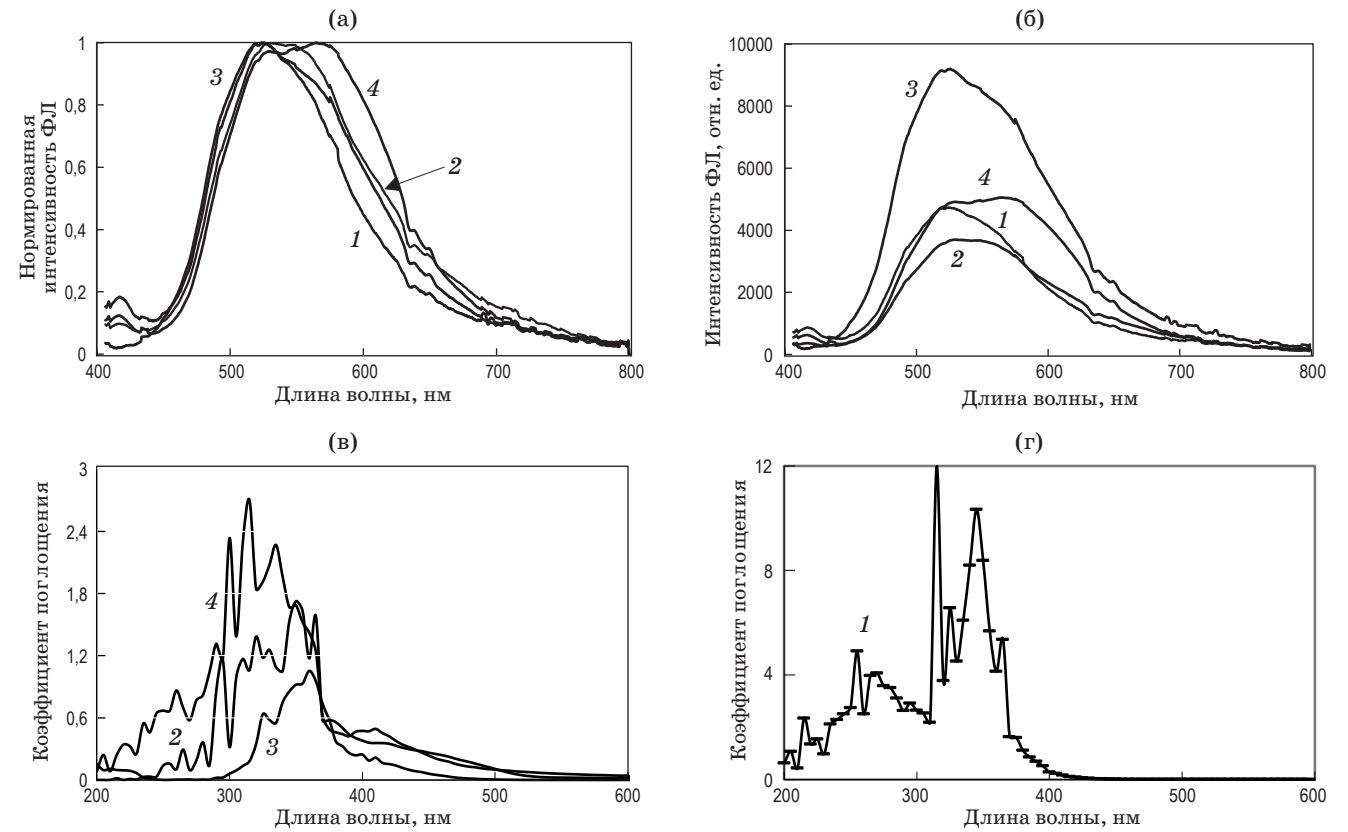


Рис. 3. Нормированные (а) и ненормированные (б) спектры ФЛ и поглощения (в, г) образцов 3 (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4).

Дополнительно был исследован ион марганца, вошедший в структуру твердого раствора. Объектом исследования был выбран образец 5 — твердый раствор, содержащий ионы Mn + Ag. Методом ЭПР обнаружены парамагнитные центры  $Mn^{2+}$  и изучено их локальное окружение [18]. Эти вопросы хорошо изучены для сульфида цинка с разным содержанием марганца [19], но относительно твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$  сведений в литературе на период написания статьи не найдено. На рис. 4 приведен спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в образце 5.

Как видно, на рис. 4 спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  состоит из секстета линий сверхтонкой структуры. Он описывается следующими параметрами: фактором спектроскопического расщепления Ланде ( $g$ ), константой сверхтонкого взаимодействия ( $a$ ), шириной линии спектра ЭПР ( $H$ ). Значения параметров:  $g = 2,0025$ ,  $a = 90$  Гс,  $\Delta H = 62-64$  Гс. Секстет сверхтонких линий означает, что неспаренный электрон марганца ( $3d^5$ ) взаимодействует с ядерным спином  $I = 5/2$ . Полученные параметры сверхтонкого расщепления характерны ионам  $Mn^{2+}$ , внедренным в матрицу ZnS кубической симметрии [20, 21], предположительно в тетраэдрическом окружении. Значительная ширина линий  $\Delta H = 62-64$  Гс в спектре ЭПР по сравнению, например, с результатами, приведенными в работе [21], может быть



Рис. 4. Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в образце 5.

обусловлена образованием марганцевых кластеров в твердом растворе и, как следствие, возрастанием вклада спин-спиновой релаксации в системе ионов марганца. Порядок фактора сверхтонкого расщепления позволяет утверждать, что ионы  $Mn^{2+}$  включены как в сульфид цинка  $ZnS:Mn$  [21], так и в твердый раствор  $Cd_{1-x}Zn_xS:Ag, Mn$ .

В паре Mn + Cu (кривая 4, рис. 3б) медь как сенситизатор активирует марганец и этот эффект проявляется в уширении полосы и формировании второго максимума на  $\lambda = 574$  нм (кривая 4), который обусловлен появлением полосы марганца (желтая люминесценция). Форма полосы ФЛ в случае

легирования ионами Mn + Cu имеет широкий максимум интенсивности от  $\lambda = 532$  до  $\lambda = 574$  нм (изменение энергии фотона от 2,33 до 2,16 эВ). Снижение интенсивности широкой полосы ФЛ твердого раствора обусловлено присутствием меди.

Легирование снижает поглощение ультрафиолета (УФ) (кривые 2–4, рис. 3в) по сравнению с нелегированным твердым раствором (кривая 1, рис. 3г). Медь в меньшей степени уменьшает поглощение УФ (кривая 4, рис. 3в). Кроме того, медь как сенситизатор передает энергию марганцевым центрам и, как следствие, появляется полоса марганца (кривая 4, рис. 3б).

Независимо от легирования твердого раствора линия края собственного, или фундаментального, поглощения асимптотически приближается к оси абсцисс (длины волны излучения), что показывают рис. 3в, г. Край фундаментального поглощения находится в интервале длин волн от 370 нм (кривые 2–4, рис. 3в; кривая 1, рис. 3г) до 525 нм (кривые 3, 4, рис. 3в). На этом основании можно сделать предположение, что Mn + Ag (кривая 3, рис. 3в) и Mn + Cu (кривая 4, рис. 3в) позволяют поглощать УФ и видимый свет до зеленой области 525 нм (энергии фотона порядка 2,4 эВ). Кривая 2 на рис. 3в имеет сдвиг в коротковолновую область на 50 нм от 525 нм до 475 нм (кривые 3, 4, рис. 3в). Такое смещение в спектре поглощения (кривая 2, рис. 3в) находится в согласии со сдвигом максимума интенсивности ФЛ на 35 нм от  $\lambda = 563$  нм твердого раствора, содержащего Mn + Cu (кривая 4, рис. 3в), до  $\lambda = 528$  нм твердого раствора, содержащего Cu + Ag (кривая 2, рис. 3в).

Край фундаментального поглощения нелегированного твердого раствора находится в интервале длин волн 375–410 нм (кривая 1, рис. 3г).

Край полосы фундаментального поглощения твердого раствора, содержащего ЛИ, (рис. 3в) претерпевает батохромный сдвиг. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых образцов определялась экстраполяцией линейного участка на кривой фундаментального поглощения до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения определяет длину волны излучения, соответствующую границе фундаментального поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны,  $E_g$  (эВ), определялась по формуле

$$E_g = 1240/\lambda, \quad (4)$$

где 1240 — длина волны излучения (нм), соответствующая фотону с энергией 1 эВ [13].

Оптическая ширина запрещенной зоны нелегированного твердого раствора (обр. 1) — 3,35 эВ, легированных твердых растворов — 3,33 (обр. 2), 3,32 (обр. 4), 3,18 эВ (обр. 3). Полученные значения ОПЗЗ свидетельствуют об изменении состава твердого раствора. При этом минимальное значение ОПЗЗ имеет обр. 5.

Форма края спектра поглощения легированных образцов (рис. 3в) позволяет говорить о присутствии в твердом растворе примесей разного состава. Однако чувствительность РФА не позволяет их идентифицировать.

Ширина полос ФЛ (рис. 3а, б) свидетельствует, что полосы — неэлементарные и состоят из центров излучения меди, серебра и марганца. Положение Cu, Ag, и Mn при их парном присутствии в кристаллической решетке твердого раствора проанализировано по спектрам ФЛ (рис. 3б), для чего все спектры ФЛ были разложены программным методом на гауссовы полосы.

Следует отметить, что точность выделения элементарных полос была сложной задачей, поскольку оптические центры ЛИ в данном случае образованы не только одиночными ионами, но и их парами. Кроме того, на положение полос излучающих ионов оказывает влияние основа соединения. Например, центры люминесценции ионов Cu и Ag имеют близкие длины волн излучения (обр. 4).

Примеры разложения спектров ФЛ образцов 4, 5 и 6 приведены соответственно на рис. 5а, б, в.

Как видно, на рис. 5а в спектре ФЛ образца 4 выделены 3 полосы:

- кривая 1 — полоса синей люминесценции Ag и Cu с оптическими переходами, дающими излучения  $Ag'_{Zn}-V'_S$  ( $V'_S$  — вакансия серы) [4],  $Cu_{Zn}-Cu_i$  [4, 22], с энергией около 2,7 эВ в области  $\lambda = 450$ –455 нм;

- кривая 2 — полоса сине-зеленой люминесценции с максимумом в области  $\lambda = 490$ –500 нм и энергией около 2,5 эВ относится к самоактивированной или дефектной люминесценции. Активаторами последней являются точечные дефекты в структуре, например, вакансии серы (двухзарядные положительные дефекты) или сверхстехиометрический цинк [23, 24]. А в работе [25] полагается, что активатором дефектной люминесценции является оксид цинка, входящий в состав твердого раствора  $ZnO-x\%ZnS$  ( $x \leq 0,3$ ) [25];

- кривая 3 — полоса зеленой люминесценции Ag и Cu с максимумом в области 540 нм и энергией около 2,3 эВ, при этом Cu не образует специфических центров свечения [24]. В литературе [4, 26] отмечены ассоциативные центры люминесценции  $Cu'_{Zn}-V'_S$ , что характерно всем соединениям  $A^{II}B^{VI}$ . Возникновение этих центров связывается с содержанием меди.

Как видно, на рис. 5б в спектре образца 5 выделены 6 полос:

- кривая 1 — полоса синей люминесценции с оптическим переходом  $Ag'_{Zn}-V'_S$  с энергией около 2,8 эВ и максимумом на  $\lambda = 450$  нм [4];

- кривая 2 — полоса зеленой люминесценции с максимумом в области 510 нм с энергией около 2,4 эВ относится к самоактивированной люминесценции, ее центр — вакансия серы  $V'_S-Zn_i$  [27, 28];

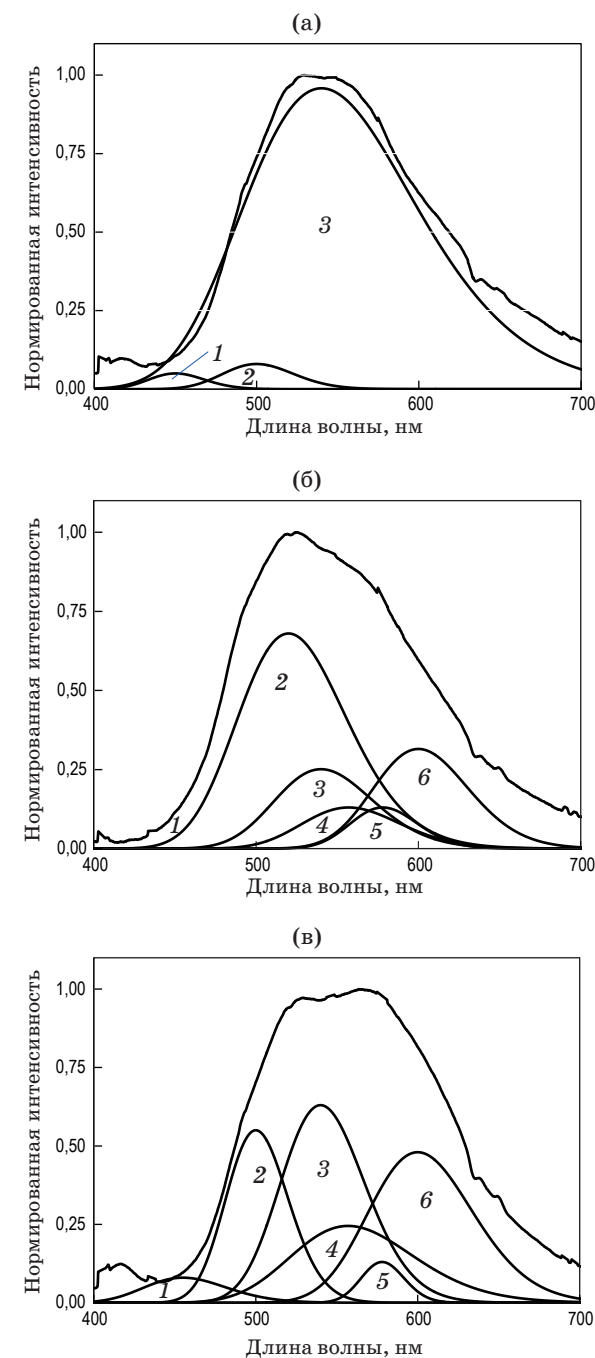


Рис. 5. Программное разложение спектров ФЛ образцов 4 (а), 5 (б), 6 (в) на гауссовы полосы. Расшифровку нумерации кривых см. в тексте.

- кривая 3 — полоса зеленой люминесценции Ag с максимумом на  $\lambda = 540$  нм и энергией около 2,3 эВ. Серебро находится в окружении твердого раствора  $ZnS-x\%ZnO$ . Серебро стабилизирует зеленую люминесценцию [4];

- кривая 4 — полоса желтой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 557$  нм,  $Mn^{2+}$  в решетке твердого раствора в тетраэдрическом окружении [6, 29];

- кривая 5 — полоса оранжевой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 578$  нм,  $Mn^{2+}$  — возле дефектов решетки [6, 29];

- кривая 6 — полоса оранжевой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 600$  нм,  $Mn^{2+}$  — в кубической решетке твердого раствора в октаэдрическом окружении [6, 29].

Как видно, на рис. 5в в спектре образца 6 выделены 6 полос:

- кривая 1 — полоса синей люминесценции с максимумом на  $\lambda = 455$  нм, медь — в междоузлии  $Cu_i$ . Центр люминесценции —  $Cu_{Zn}-Cu_i$  [4, 22];

- кривая 2 — полоса сине-зеленой люминесценции с максимумом в области длин волн 490–500 нм и энергией около 2,5 эВ относится к дефектной люминесценции твердого раствора  $ZnO-x\%ZnS$  ( $x \leq 0,3$ ), вакансиям серы или сверхстехиометрического цинка [23–25];

- кривая 3 — полоса зеленой люминесценции с максимумом на  $\lambda = 540$  нм и энергией около 2,3 эВ. Медь стабилизирует твердый раствор  $ZnO-x\%ZnS$  и его зеленую люминесценцию, не образуя специфических центров свечения [4];

- кривая 4 — полоса желтой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 557$  нм,  $Mn^{2+}$  — в кубической решетке твердого раствора в тетраэдрическом окружении [6, 29];

- кривая 5 — полоса оранжевой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 578$  нм,  $Mn^{2+}$  — возле дефектов решетки [6, 29];

- кривая 6 — полоса оранжевой люминесценции  $Mn^{2+}$  с максимумом на  $\lambda = 600$  нм,  $Mn^{2+}$  — в кубической решетке твердого раствора в октаэдрическом окружении [6, 29].

Наличие меди в междоузлии подтверждается полосой в области спектра 455 нм (рис. 5в) [22]. Ион  $Mn^{2+}$  может находиться в узле или междоузлии и, таким образом, его положение может быть определено по спектрам ФЛ. Наличие дефектной люминесценции подтверждается полосой в области 490–500 нм, что согласуется с литературными данными [23–25].

После проведенного анализа разложения спектров ФЛ следует сказать, что при совместном введении в основу твердого раствора ионов Cu + Ag картина разложения спектра ФЛ (рис. 5а) имеет более сложный характер, поскольку центры свечения расположены близко. Поэтому оценить вклад каждого из ионов в люминесценцию представляется достаточно сложной задачей. Однако это возможно сделать при использовании метода термостимулированной люминесценции [4].

В этой связи, как метод определения положения ЛИ по структурным параметрам кубической решетки твердого раствора (таблица, рис. 2), так и метод программной разложения спектров ФЛ на элементарные полосы (рис. 3а) являются информативными, однако метод анализа структурных



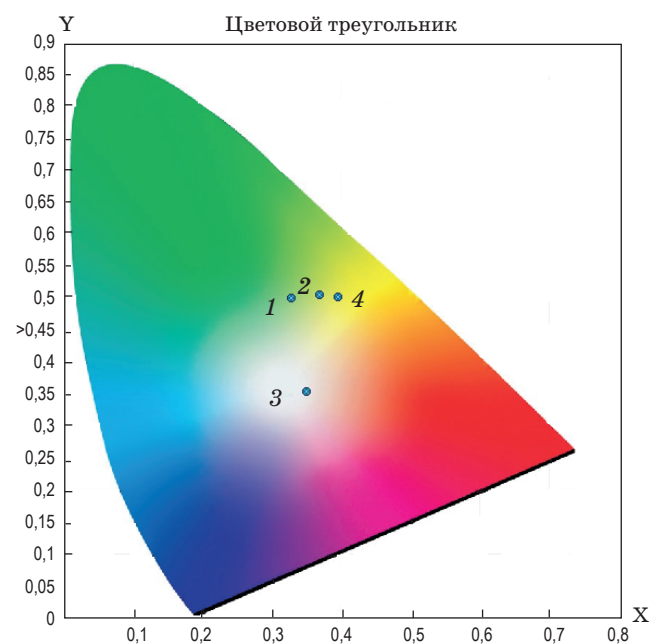


Рис. 6. Координаты цветности твердых растворов без легирования (обр. 3, точка 1) и содержащих пары легирующих ионов (обр. 4, точка 2; обр. 5, точка 3; обр. 6, точка 4).

параметров более простой, менее трудоемкий и поэтому заслуживает большее внимание.

По спектрам люминесценции исследованных образцов (рис. 3б) с помощью компьютерной программы, разработанной в Санкт-Петербургском технологическом институте [30], были рассчитаны координаты цветности, приведенные на рис. 6.

Совместное легирование ионами Cu + Ag позволяет получить зелено-желтую люминесценцию, легирование твердого раствора ионами Mn + Cu

сдвигает его люминесценцию в желтую область, ионами Ag + Mn — в белую область цветового графика. Координаты цветности белой люминесценции  $X = 0,348$ ,  $Y = 0,354$  получены при параметрах  $a_c = 0,552$  нм кубической решетки и  $c_h = 0,957$  нм,  $a_h = 0,386$  нм — гексагональной.

## ВЫВОДЫ

Методом РФА показано, что при одновременном коллоидном осаждении и легировании твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$  парой ЛИ, содержащей медь, серебро или марганец происходит формирование кубической структуры кристаллической решетки и ее ориентированное искажение, понижение симметрии до гексагональной.

Показано, что ориентированное искажение решетки обусловлено изменением структурных параметров гексагональной решетки: введение всех исследуемых пар ЛИ ведет к увеличению расстояния  $c_h$  между кристаллографическими плоскостями (111), а сочетание ионов Mn + Cu в дополнение к этому способно увеличить межатомные расстояния  $a_h$  внутри плоскостей (111). Характер изменения структурных параметров отражает положение пар ЛИ в решетке, что создает возможность управления оптическими и люминесцентными свойствами люминофора.

Показано, что совместное легирование твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ионами Mn + Ag позволяет получить белую люминесценцию.

Авторы выражают благодарность Н.М. Шмидт за внимание и критические замечания, Е.А. Константиновой за исследование легированного твердого раствора методом ЭПР, Е.М. Полниковой за искреннее стремление помочь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou Z., Shi J., Wu P., Guo L. Configuration dependence of the properties of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  solid solutions by first-principles calculations // Phys. Stat. Sol. (B). 2014. V. 251. Iss. 3. P. 655–660.
2. Zhou Z., Shi J., Wu P., Guo L. A first-principles investigation on microscopic atom distribution and configuration-averaged properties in  $Cd_{1-x}Zn_xS$  solid solutions // Chem. Phys. Chem. 2014. V. 15. Iss. 14. P. 3125–3132.
3. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. Синтез и свойства нанодispersных полупроводников  $A^2B^6$  и нанолуминофоров. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41–52.
4. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка // Канд. дис. Ставрополь: Сев. Кав. ГТУ, 2001. 146 с.
5. Голота А.Ф., Ищенко В.М., Тищенко С.М. Новые электролюминофоры переменного поля на основе сульфида цинка, активированного медью и марганцем // Вестник Став. ГУ. 2009. № 63. С. 107–113.
6. Бахметьев В.В., Огурцов К.А., Сычев М.М., Котомин А.А., Душенков С.А., Козлов А.С., Гу Ху. Влияние ударно-волновой обработки сульфида цинка на свойства электролюминофора  $ZnS:Cu, Mn$  // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 849–855.
7. Karar N., Jayaswal M., Halder S.K., Chander H. Photoluminescence shifts in silver-doped nanocrystalline  $Cd_{1-x}Zn_xS$  // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 61–64.
8. Sethi R., Kumar L., Sharma P.K., Pandey A. Tunable visible emission of Ag-doped CdZnS alloy quantum dots // NRL. 2009. V. 5(1). P. 96–102.
9. Zhang W., Zhou X., Zhong X. One-pot noninjection synthesis of Cu-doped  $Zn_{(x)}Cd_{(1-x)}S$  nanocrystals with emission color tunable over entire visible spectrum // J. Inorg. Chem. 2012. V. 51(6). P. 3579–3587.

10. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // Z. Techn. Phys. 1931. Bd. 12. S. 593–599.
11. Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2013. 26 с.
12. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen // Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Math.-Phys. K1. 1918. Bd. 2. S. 98–100.
13. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие для студ. техн. вузов / Под ред. Глазова В.М. М.: Высш. школа, 1982. 528 с.
14. Bogdanov S.P. Influence of boron impurities on the crystal structure of cubic nitride // Glass Physics and Chemistry. 2008. V. 34. № 2. P. 218–223.  
Богданов С.П. Влияние примеси бора на кристаллическую структуру кубического нитрида бора // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 2. С. 281–288.
15. Wang L., Xu X., Yuan X. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid state reaction // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 137–140.
16. Nelson J.B., Riley D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // Proc. Phys. Soc. London. 1945. V. 57. Part 3. № 321. P. 160–177.
17. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.
18. Константинова Е.А. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных и низкоразмерных твердотельных структур. М.: МГУ, 2002. 74 с.
19. Lu X., Chen C., Husurianto S., and Koretsky M.D. Effect of chloride on the photoluminescence of ZnS:Mn thin films // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 4154–4159.
20. Власова М.В., Каказей Н.Г., Калинин А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Киев: Наукова думка, 1987. 718 с.
21. Kripal R., Gupta A.K. EPR and optical studies of ZnS:Mn nanoparticles // J. CHL. 2010. V. 7. № 3. P. 203–209.
22. Peng W.Q., Cong G.W., Qu S.C., Wang Z.G. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles // Opt. Mater. 2006. V. 29. P. 313–317.
23. Голубева Н.П., Лавров А.В., Фок М.В. О центрах люминесценции самоактивированного ZnS и ZnS-O,Cu // Тр. ФИАН. 1983. Т. 138. С. 157–165.
24. Голубева Н.П., Фок М.В. Связанная с кислородом люминесценция сульфида цинка, активированного медью и серебром // ЖПС. 1987. Т. 47. № 1. С. 35–40.
25. Громов Л.А. Исследование процесса формирования цинк-сульфидных люминофоров // Докт. дис. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973. 380 с.
26. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гаврищук Е.М. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 1. С. 25–33.
27. Хоружий В.Д. Динамика спектров люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Cu, ZnS-Ag в атомарном водороде // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 7. С. 978–982.
28. Илюхина З.П. Приготовление кристаллов сульфида цинка и природа центров голубого свечения самоактивированного ZnS / В сб. науч. тр. ФИАН. Люминесценция и нелинейная оптика. Под ред. Скобельцина Д.В. М.: Наука, 1972. Т. 59. 296 с.
29. Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка // ФТП. 1998. Т. 32. № 6. С. 673–675.
30. Чистякова Т.Б., Бахметьев В.В., Шляго Ю.И., Комаров П.И., Дембский А.А. Программный комплекс для автоматизированного расчета цветовых показателей люминофора // Материалы НПК, посвященной 182-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ). 25–26 ноября 2010. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2010. 75 с.