

Люминесцентные свойства керамики на основе $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$

© М.Е. Зобов, С.П. Крамынин, Е.М. Зобов, А.К. Омаев

Институт физики имени Х.И. Амирханова Дагестанского Федерального Исследовательского центра Российской академии наук,
Махачкала, Россия

e-mail: marat_zobov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2025 г.

В окончательной редакции 20.01.2026 г.

Принята к публикации 18.03.2026 г.

Проведено исследование зависимости спектров люминесценции керамики на основе люминофора $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$ в зависимости от температуры отжига и давления в процессе прессования. Показано, что интенсивность и положения максимумов люминесценции зависят как от температуры так и давления. На основе полученных результатов можно сделать предположение, что люминофоры $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$ могут применяться в качестве датчиков давления и температуры.

Ключевые слова: керамика, люминофор, люминесценция, температура, давление.

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63017.8781-25

Введение

Люминофоры халькогенидов переходных металлов группы A_2B_6 представляют интерес в качестве рабочих тел оптоэлектронных устройств, свойства которых зависят от размеров и дефектности структур [1]. К таким люминофорам относятся и тройные соединения $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$. Существует большое количество направлений, где могут быть использованы данные соединения. Соединение $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$ обладает большой яркостью свечения до 140 cd/m^2 и преобразованием энергии электронов 25 keV в видимый свет, что делает его перспективным для применения в профессиональных устройствах визуализации информации, в экранах электронно-оптических преобразователей (прибор ночного видения), в качестве усилителей изображения в микроскопии и т.д. [2]. В последние годы появилось новое направление применения $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$, в частности в виде наночастиц или квантовых точек для маркировки марок, банкнот, обеспечение секретности документов и изготовления инфракрасных светодиодов [3].

В настоящее время большое количество работ посвящено использованию факта влияния температуры на люминесценцию наночастиц из $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$ в качестве материалов для термометров. В этих работах было установлено, что при нагревании образца, содержащего наночастицы ZnCdS , одновременно наблюдаются спектральный сдвиг и снижение интенсивности люминесценции. Температурная зависимость длины волны, на которую приходится максимум излучения от температуры линейна [4]. По значению спектрального сдвига максимума люминесценции можно определить температуру окружающей среды [5–7]. Люминесценция наночастиц связана преимущественно с поверхностными дефектами их кристаллической решетки [8]. Ранее нами в работе [9] была приведена модель, допускающая существование на

поверхности зерен люминофоров энергетических барьеров, которые возникают в результате перехода электронов из объема на поверхностные уровни адсорбированных частиц. Эти барьеры существенно влияют на формирование эффективного сечения захвата носителей заряда на центры прилипания.

Целью настоящей работы является исследование люминесценции керамики на основе порошков $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ в зависимости от технологических параметров ее приготовления (давления прессования порошков и температуры последующего отжига).

Методика и техника эксперимента

Исходным материалом для получения керамики был порошок марки К-93В состава $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ с сине-зеленым свечением. Размер зерен порошка порядка $1 \mu\text{m}$. Керамика получена методом одноосного холодного прессования [10]. Керамика спекалась из сырца, полученного путем одноосного холодного прессования порошка $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ на аппарате высокого давления типа наковальня с лункой „Тороид“ при 10 МПа и 20 МПа, с последующим его отжигом на воздухе в течение 2 h при температурах 400 и 800 °С. Образцы керамики имели форму диска диаметром 16 mm и толщиной 3 mm.

Исследование спектров люминесценции проводилось на спектрально вычислительном комплексе, основным элементом которого является автоматизированный монохроматор МДР-23. Образец возбуждался ультрафиолетовым лазером КЛМ-360-40 с длиной волны 360 nm. Регистрация излучения производилась фотоэлектронным умножителем Hamamatsu, спектральный диапазон чувствительности прибора в пределах 230–970 nm. Для измерения спектров люминесценции от азотных температур с последующим нагревом образец крепился на

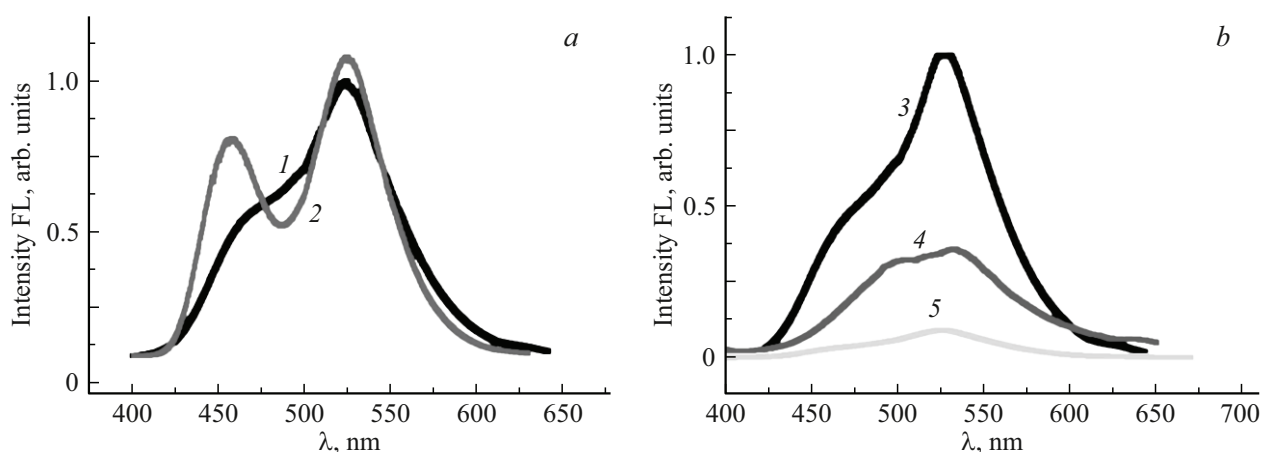


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции порошка $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$ (а) 1 — при комнатной ($T = 293\text{ K}$), 2 — азотной ($T = 77\text{ K}$) температурах. (б) 3 — порошок до обработки, 4 — после обжига $400\text{ }^\circ\text{C}$, 5 — после отжига $800\text{ }^\circ\text{C}$.

держателе со встроенной электрической печкой малой мощности и помещался в прозрачный криостат, изготовленный из кварцевого стекла. Температуру образца замеряли медь-константановой термопарой.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведены спектры фотолюминесценции порошков $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ при комнатной ($T = 293\text{ K}$) и азотной ($T = 77\text{ K}$) температурах. Как видно из рисунка, спектры фотолюминесценции имеют сложную структуру. При комнатной температуре наблюдаются два максимума, более выраженный с длиной волны $\lambda_m = 530\text{ nm}$ (зеленая полоса), а также с длиной волны $\lambda_m = 460\text{ nm}$ (синяя полоса). С понижением температуры образца до $T = 77\text{ K}$ наблюдается незначительное увеличение интенсивности излучения, причем этот рост в области полосы с $\lambda_m = 460\text{ nm}$ более значительный.

Термообработка порошков $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ на воздухе приводит к существенному уменьшению интенсивности фотолюминесценции во всем наблюдаемом диапазоне излучения (рис. 1, б).

Большинство авторов [9–12] приходят к выводу, что „синяя“ полоса ФЛ в области длин волн $450\text{--}480\text{ nm}$ связана с примесью атомов меди. Атомы меди в междоузлии кристаллической решетки ZnS играют роль донора с уровнем ниже дна зоны проводимости (С-зона) на 0.15 eV , замещающая атомы цинка — акцепторных центров с уровнем 0.95 eV выше потолка валентной зоны (V-зона). Акцепторы в состоянии Cu_{Zn}^+ способны участвовать в прямых зонно-примесных переходах, при которых рекомбинация на них свободных электроном из С-зоны приводит к излучению фотонов с энергией $h\nu \approx 2.71\text{ eV}$, а также в образовании донорно-акцепторных пар (ДАП). Роль доноров в парах $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - \text{D}_i^{0*})$ могут играть междоузельные атомы меди, захватившие электрон после

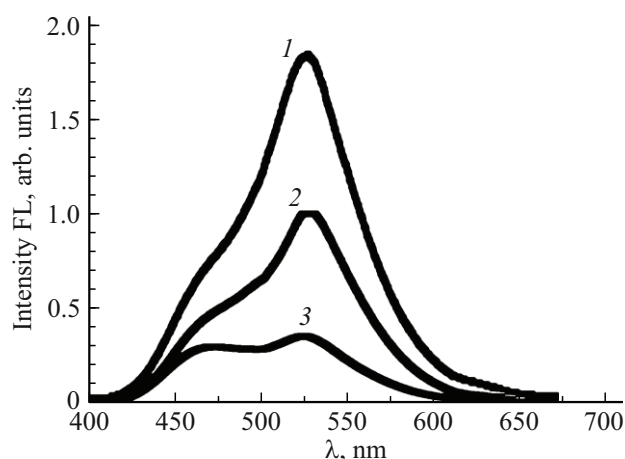


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции керамики на основе $\text{ZnCdS}:\text{Cu},\text{Cl}$: 1 — исходный порошок, 2 — керамика, отожженная при $400\text{ }^\circ\text{C}$, 3 — керамика, отожженная при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

генерации носителей заряда в результате возбуждения $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}:\text{Cu},\text{Cl}$ светом с длиной волны 360 nm . Полосы ФЛ в „зеленой“ ($500\text{--}550\text{ nm}$) области спектра относят к самоактивированной люминесценции и связывают её с собственными дефектами кристаллической решетки ZnS . В частности, рассмотрим комплекс в виде $[(\text{D}^+ - \text{V}_{\text{Zn}}^{2-})^- - \text{V}_{\text{S}}^{2+}]^+$. Дефекты, входящие в состав комплекса в виде вакансий в подрешетках цинка — $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ и серы — V_{S}^{2+} , относятся к двухуровневым центрам и могут пребывать в различных зарядовых состояниях (V_{S}^{2+} , V_{S}^+ , V_{S}^0 и $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$, V_{Zn}^- , V_{Zn}^0), способствуя образованию сложного энергетического спектра уровней в запрещенной зоне. Акцептором в рассматриваемом комплексе является ассоциат $(\text{D}^+ - \text{V}_{\text{Zn}}^{2-})^-$, а в качестве донора могут выступать мелкие, не контролируемые в ZnS , примеси. Захват неравновесных носителей заряда, генерированных при возбуждении люминофора светом $h\nu \geq E_g$, на

уровни вакансий цинка и серы переводит комплексы в возбужденное состояние $[(D^+ - V_{Zn}^-)^0 - V_S^{0+}]^*$. Люминесцентное излучение $\lambda_m \approx 530$ nm является результатом межпримесного электронного перехода с уровня вакансии серы, находящейся в неравновесных условиях в зарядовом состоянии, на уровень акцептора (центр рекомбинации).

Прессование и термообработка порошка $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S:Cu,Cl$ в процессе изготовления керамики, приводит к уменьшению интенсивности люминесценции по сравнению с исходными порошками, при этом положение самих максимумов полос не изменяется. На рис. 2. представлены спектры фотолюминесценции керамики при различных температурах ее отжига ($400^\circ C$, $800^\circ C$).

На рис. 3 представлены результаты исследований зависимости интенсивности люминесценции керамических образцов, спрессованных при давлениях 10 МПа и 20 МПа с последующим отжигом при $400^\circ C$.

Уменьшение интенсивности ФЛ во всем спектральном диапазоне при термообработке на воздухе при $400^\circ C$ керамики $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S:Cu,Cl$, скорее всего, связано с

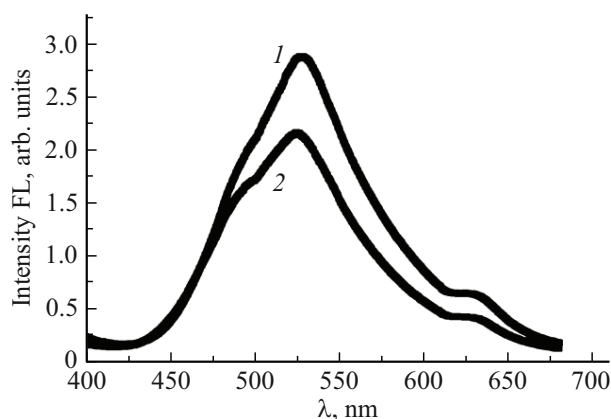


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции керамики на основе ZnCdS:Cu,Cl: 1 — давление 10 МПа, 2 — давление 20 МПа.

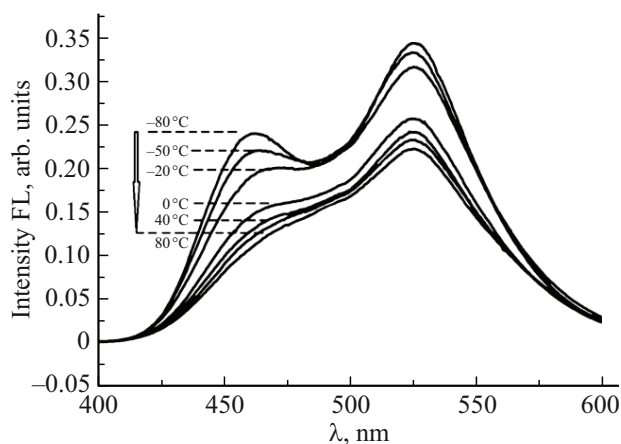


Рис. 4. Спектр люминесценции порошков ZnCdS:Cu,Cl в зависимости от температуры нагрева от $-80^\circ C$ до $80^\circ C$.

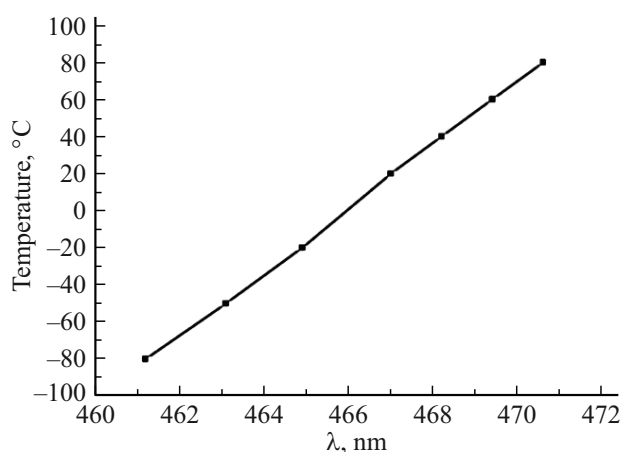


Рис. 5. Спектральный сдвиг максимума полосы ФЛ $\lambda = 460$ nm в пределах температур -80 – $80^\circ C$.

двумя процессами — частичным распадом комплексов $(Cu_{Zn}^+ - D_i^{0*})$ и $[(D^* - V_{Zn}^-)^0 - V_S^{0+}]^*$, а также окислением поверхности зерен порошка.

Нами были проведены исследования спектральной зависимости интенсивности люминесценции порошков $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S:Cu,Cl$ от температуры в интервале от $-80^\circ C$ до $80^\circ C$, представленные на рис. 4. В температурном диапазоне от -80 до $80^\circ C$ синяя полоса излучения с $\lambda = 460$ nm испытывает спектральный сдвиг в низкоэнергетическую область спектра в отличие от зеленой полосы $\lambda = 525$ nm. Величина сдвига составляет примерно 0.0006 eV на градус. Зависимость спектрального положения максимума синей полосы порошков $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S:Cu,Cl$ излучения от температуры образца носит линейный характер (рис. 5) и соответствует модельным представлениям о донорно-акцепторной природе центров излучения. Данный результат предполагает возможное использование порошков в качестве датчиков температуры.

Заключение

Фотолюминесценция (ФЛ) керамики на основе порошка $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S:Cu,Cl$ при комнатной ($T = 293$ K) и азотной ($T = 77$ K) температурах, идентично спектру ФЛ самого порошка и состоит из двух широких перекрывающихся полос излучения с максимумами при $\lambda_{m1} = 460$ nm (синяя полоса) и $\lambda_{m2} = 530$ nm (зеленая полоса), за которые ответственны ассоциации точечных дефектов $(Cu_{Zn}^+ - D_i^{0*})$ и $[(D^+ - V_{Zn}^-)^0 - V_S^{0+}]^*$ соответственно. Распад комплексов при термообработке порошка и керамики на воздухе, а также процесс окисления поверхности образцов сопровождаются уменьшением интенсивности ФЛ во всем спектральном диапазоне. Наблюдаемый спектральный сдвиг максимума „синей“ полосы ФЛ керамики с изменением температуры в пре-

делах $-80-80^{\circ}\text{C}$ возможно использовать при создании датчиков температуры.

Финансирование работы

Исследование выполнено по теме FMSW-2025-0022 гос. задания ДФИЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Г. Кязым-Заде, М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, С.А. Джахангирова, Р.С. Джафарли. ФТП, **51** (4), 477 (2017). DOI: 10.21883/БТР.2017.04.44339.8308 [A.G. Kyazym-zade, M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, C.A. Jahangirova, R.S. Jafarli. Semiconductors, **51** (4), 454 (2017). DOI: 10.1134/S106378261704011X].
- [2] https://chemlight.ucoz.ru/publ/set/set/kharakteristiki_ljuminoforov_vypuskaemykh_promyshlennostju/4-1-0-50
- [3] J. Silver, P.J. Marsh, G.R. Fern, T.G. Ireland, A. Salimian. ECS J. Solid State Sci. Technol., **7** (1), 3057 (2018). DOI: 10.1149/2.0131801jss
- [4] Е.К. Волкова, Ю.Г. Конохова, В.И. Кочубей. Опт. и спектр., **115** (2), 183 (2013). DOI: 10.7868/S0030403413080199. [E.K. Volkova, Y.G. Konyukhova, V.I. Kochubey. Opt. Spectrosc., **115** (2), 155 (2013)].
- [5] I.L. Maksimova, G.G. Akchurin, G.S. Terentyuk, B.N. Khlebtsov, I.A. Ermolaev, A.A. Skaptsov, E.M. Revzina, V.V. Tuchin, N.G. Khlebtsov. Quantum Electronics., **38** (6), 536 (2008). DOI: 10.1070/QE2008v038n06ABEH013863
- [6] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis. Phys. Rev. Lett., **90** (25), 257404-1 (2003).
- [7] Y.M. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, R. Koole, C.D. Donega, A. Meijerink. Acs Nano, **6** (10), 9058 (2012).
- [8] L.M. Maestro, E.M. Rodriguez, F.S. Rodriguez, M.C.I. la Cruz, A. Juarranz, R. Naccache, F. Vetrone, D. Jaque, J.A. Capobianco, J.G. Sole. Nano Lett., **10** (12), 5109 (2010). DOI: 10.1021/nl1036098
- [9] Е.М. Зобов, М.Е. Зобов, Х.Э. Камалудинова, М.А. Ризакханов. Журн. прикл. спектр., **72** (3), 202 (2005). [E.M. Zobov, M.E. Zobov, Kh.E. Kamaludinova, M.A. Rizakhanov. J. Appl. Spectrosc., **72** (3), 213 (2005)].
- [10] Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. *Прессование порошковых керамических масс* (Металлургия, М., 1983), 177 с.
- [11] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка: получение и свойства* (Наука, М., 1987) 200 с.
- [12] Y.T. Nien, I.G. Chen, C.S. Hwang, S.Y. Chu. J. Electroceram., **17** (2-4), 299 (2006). DOI: 10.1007/s10832-006-8913-5
- [13] С.Г. Карицкая. В сб. *Материалы: XII Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной ФИЗИКЕ*, под ред. Е.Ф. Мартынович, А.А. Старченко (Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, 2010), с. 112–113.