

М. Л. КАЦ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АТОМАРНЫХ И ИОННЫХ ЦЕНТРОВ СЕРЕБРА В ФОСФАТАХ NaCl — Ag

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 22 V 1952)

Роль активатора в образовании спектра локальных уровней захвата электронов весьма существенна, и ее изучение представляет значительный интерес для выяснения механизма люминесценции кристалло-фосфоров. Для подобных исследований наиболее удобными объектами являются щелочногалоидные фосфоры, так как селективное поглощение света активатором и электронами на уровнях прилипания проявляется в этих фосфорах в виде характерных спектральных полос, не перекрывающихся со спектром поглощения решетки основного вещества.

Из этих соображений нами исследовано влияние различных активаторов на условия локализации электронов в щелочногалоидных фосфорах, подвергнутых облучению рентгеновскими лучами. В этой работе приводятся результаты исследования фосфоров NaCl + AgCl, выращенных из расплава в виде монокристаллов. Исходные материалы были весьма тщательно очищены от посторонних примесей. Фотометрирование свечения в видимой области производилось при помощи вакуумного фотоэлемента и усилителя с коэффициентом усиления порядка 10^5 , а в ультрафиолетовой области — счетчиком фотонов с платиновым фотокаодом со светочувствительностью в спектральной области 200—320 м μ . Получены следующие основные результаты.

1. В фосфорах NaCl — Ag, облученных рентгеновскими лучами, наблюдается яркая оранжевая флуоресценция (полоса с максимумом около 630 м μ), возбуждаемая фильтрованным ультрафиолетовым светом (фильтр ФС-4) ртутно-кварцевой лампы. Прогревание фосфора до 200—250° вызывает смещение максимума полосы флуоресценции в коротковолновую область, и вместо оранжевого цвет флуоресценции становится желтовато-зеленым. Спектр возбуждения указанной флуоресценции охватывает широкую область от 240 до 380 м μ с максимумами при 275 и 340 м μ . При этом монохроматический свет при 275 м μ возбуждает желтовато-зеленую флуоресценцию, а при 340 м μ — оранжевую.

2. Кроме указанного кратковременного свечения, в фосфорах NaCl — Ag наблюдается также длительное послесвечение с двумя спектральными полосами: голубая фосфоресценция с максимумом полосы около 450 м μ и ультрафиолетовая в области 230—260 м μ с максимумом при 248 м μ .

На рис. 1 представлены кривые затухания ультрафиолетовой фосфоресценции. Почти такой же вид имеют кривые затухания голубой фосфоресценции.

3. Наличие двух видов свечения, кратковременного и длительного, с полосами в различных областях спектра показывает, что NaCl — Ag ве-

дет себя подобно люминофору с двумя активаторами. Но в данном случае имеется только один активатор, и поэтому естественно предположить, что в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Ag}$ имеющийся единственный активатор может под действием рентгеновских лучей образовывать различные центры свечения. Наши экспериментальные данные показывают, что голубая и ультрафиолетовая люминесценция обусловлена свечением ионов серебра, а оранжевая и желтовато-зеленая флуоресценция — атомарными

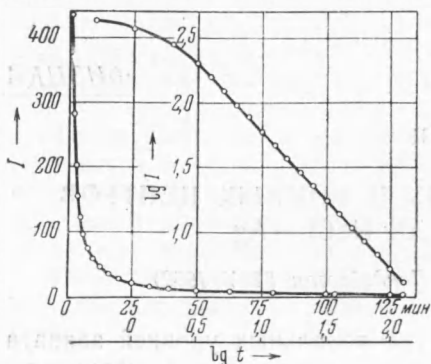


Рис. 1. $\text{NaCl} + 1$ мол. % AgCl . Затухание ультрафиолетовой флуоресценции

$\text{NaCl} - \text{Ag}$ растут как световые суммы ультрафиолетовой и голубой флуоресценции, так и интенсивность оранжевой флуоресценции до достижения некоторого состояния «насыщения». Дифференцирование кривых нарастания световых сумм флуоресценции и интенсивности флуоресценции приводит к результатам, изображенным на рис. 2, из которого видно, что скорость образования ионных центров свечения (кривая *a*) убывает с увеличением продолжительности рентгенизации, тогда как скорость образования атомарных центров серебра (кривая *b*), наоборот, возрастает с увеличением продолжительности облучения рентгеновскими лучами.

в) Фосфоры $\text{NaCl} - \text{Ag}$ окрашиваются под действием рентгеновских лучей значительно слабее, чем неактивированные кристаллы NaCl . Если например, при данной экспозиции чистый NaCl окрашивается в янтарно-желтый цвет, то в $\text{NaCl} + 1$ мол. % AgCl окраска только едва заметна. С увеличением концентрации активатора, которая варьировалась от 0,001 до 5 мол. %, уменьшается концентрация *F*-центров, возникающих в фосфоре под действием рентгеновских лучей. Этот факт свидетельствует о том, что в фосфоре $\text{NaCl} - \text{Ag}$, кроме *F*-уровней, имеются еще уровни прилипания, обусловленные самими активатором — ионами серебра, как бы конкурирующими с *F*-уровнями.

г) Полосы возбуждения при 275 и 340 м μ совпадают с полосами поглощения, установленными в аддитивно окрашенных кристаллах $\text{NaCl} - \text{Ag}$ Топорцом (1), показавшим, что они обусловлены атомарными центрами серебра. Интересно отметить, что К. В. Шалимова и

центрами серебра, возникающими в фосфоре под действием рентгеновских лучей.

Этот вывод подтверждается следующими фактами.

а) В нерентгенизованных фосфорах $\text{NaCl} - \text{Ag}$ возбуждается голубая флуоресценция под действием света 240—200 м μ , т. е. света из области полосы, обусловленной селективным поглощением ионов серебра ($\lambda_{\text{макс}} = 210$ м μ). После облучения фосфора рентгеновскими лучами интенсивность голубой флуоресценции не возрастает, а наоборот, убывает.

б) С увеличением продолжительности рентгенизации фосфора

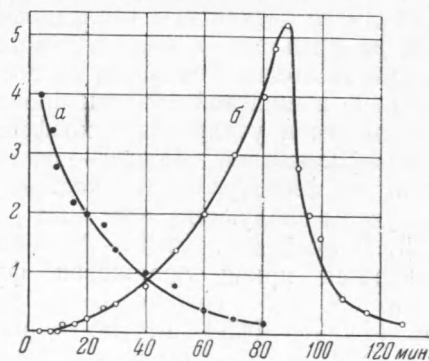


Рис. 2. $\text{NaCl} + 1$ мол. % AgCl . Скорость нарастания световых сумм голубой флуоресценции (*a*) и яркости оранжевой флуоресценции (*b*) в зависимости от продолжительности облучения рентгеновскими лучами

А. В. Белкина (2) обнаружили в сублимат-фосфорах $\text{AgCl} - \text{Ag}$ аналогичные полосы поглощения (260 и 340 м μ), приписываемые авторами электронным переходам в атомах серебра $1 s^2 S_{1/2} \rightarrow 3 p^2 P_{1/2, 3/2}$ и $1 s^2 S_{1/2} \rightarrow 2 p^2 P_{1/2, 3/2}$.

4. Уровни прилипания, обусловленные активатором, являются более глубокими, чем F -уровни. Это следует из опытов по температурному высвечиванию рентгенизованных фосфоров $\text{NaCl} - \text{Ag}$. Кривая температурного высвечивания, снятая после прекращения фосфоресценции $\text{NaCl} - \text{Ag}$ (рис. 3, а), состоит из двух пиков, наблюдающихся также в неактивированных кристаллах NaCl при таких же значениях температуры (3). При выдержке фосфора в течение 20—24 час. после рентгенизации форма кривой (рис. 3, б) изменяется; первый пик исчезает, а только наметившийся максимум при 110° проявляется в виде отдельного пика. Из сравнения кривых рис. 3 с аналогичными кривыми для неактивированных кристаллов NaCl следует, что наиболее высокотемпературный пик обусловлен F -центрами. При нагревании фосфора до 200—250° F -центры, как известно, исчезают, однако фосфор продолжает интенсивно флуоресцировать желтовато-зеленым светом.

Таким образом, в фосфоре $\text{NaCl} - \text{Ag}$ имеются по меньшей мере четыре группы уровней прилипания: мелкие уровни или уровни фосфоресценции, более глубокие, в том числе и F -уровни, проявляющиеся в термолюминесценции, и, наконец, наиболее глубокие уровни, обусловленные самим активатором — ионами серебра.

5. Из факта невозможности превращения всех ионов серебра в атомарные центры под действием рентгеновских лучей следует, что не всякий ион серебра может служить центром захвата электрона. Указанная выше зависимость концентрации F -центров от концентрации активатора приводит на мысль о том, что местом захвата электрона может быть только такой ион серебра, который локализован в соседстве с пустым галоидным узлом. Энергия связи электрона, локализованного в области такого узла, складывается из взаимодействия электрона с вакансией и с 6 смежными катионами, одним из которых является ион серебра. Однако из простых физических соображений (значения энергии ионизации атомов натрия и серебра, отношения их атомных радиусов к ионным) можно заключить, что электрон теснее связан именно с ионом серебра. В таких атомарных центрах серебра (A -центры) свет из области полосы возбуждения при 275 м μ переводит электрон на ближайший возбужденный уровень, а его обратный переход в основное состояние дает желтовато-зеленую флуоресценцию.

При захвате A -центром второго электрона образуется комплекс (A' -центр), сходный с F' -центром (два электрона в одной галоидной вакансии). Как и в случае F' -центров, полоса поглощения A' -центров смещена относительно A -полосы в длинноволновую область. Такими A' -центрами обусловлена в фосфоре $\text{NaCl} - \text{Ag}$ полоса возбуждения при 340 м μ и флуоресценция в более длинноволновой области по сравнению с флуоресценцией A -центров. Суммарное свечение A - и A' -центров является по цвету оранжевым. При нагревании фосфора до 200—250° A' -центры, подобно F' -центрам, уничтожаются, но A -центры остаются,

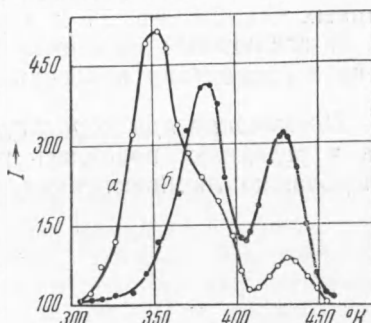


Рис. 3. $\text{NaCl} + 0,01$ мол. % $^{\text{A}}\text{AgCl}$. Температурное высвечивание в видимой области после затухания естественной фосфоресценции (а) и после выдержки в течение 20 час. (б). Масштаб ординат кривой б увеличен в 3 раза по сравнению с а

и сохраняется весьма устойчивая желтовато-зеленая флуоресценция. После повторной рентгенизации фосфора A' -центры восстанавливаются, и цвет флуоресценции снова становится оранжевым.

Наличие двух полос в спектре люминесценции ионов серебра может быть обусловлено тем, что из возбужденного состояния ион переходит не только в основное с конфигурацией электронов $4d^{10}(4d^9 5p^3 P, {}^1P \rightarrow 4d^{10} S_0)$, но и в состояние с малоустойчивой конфигурацией $4d^9 4s(4d^9 5p^3 P, {}^1P \rightarrow 4d^9 4s^3 D, {}^1D)$.

Следует отметить, что образование атомарных центров не является отличительной особенностью серебра, хотя это явление выступает наиболее ярко именно с этим активатором. Предварительные данные показывают, что подобные атомарные центры образуются под действием рентгеновских лучей также в щелочногалоидных фосфорах, активированных Cu , Cd , Pb , Tl и другими ионами тяжелых металлов.

В заключение выражаю благодарность Н. А. Григорьевой за участие в проведении измерений.

Примечание при корректуре. Уже после того, как статья была сдана в редакцию, появилась работа (⁴), которая также посвящена исследованию люминесценции фосфоров $NaCl - Ag$.

Поступило
25 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Топорец, ДАН, **4**, 25 (1935); **15**, 245 (1937). ² К. В. Шалимова и А. В. Белкина, ЖЭТФ, **21**, 326 (1951). ³ М. Л. Кац, ЖЭТФ, **20**, 166 (1950). ⁴ J. Schulman, R. Ginther, C. Klick, R. Alger, R. Levy, J. Appl. Phys., **22**, 1479 (1951).