

М. Л. КАЦ

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ИОННЫХ И АТОМАРНЫХ ЦЕНТРОВ МЕДИ
В ФОСФОРАХ NaCl — Cu**

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 3 VI 1952)

Автором (¹) было показано, что в фосфорах NaCl — Ag, обладающих характерной флуоресценцией, возбуждаемой светом из области селективного поглощения ионов серебра, возникают под действием рентгеновских лучей новые полосы возбуждения (максимумы при 275 и 340 м μ) и флуоресценции (оранжевая и желтовато-зеленая, обусловленные так называемыми атомарными центрами серебра. По предложенной автором модели атомарного центра серебра* (полоса 275 м μ), он представляет собой своеобразный *F*-центр (электрон, локализованный в области пустого галоидного узла), в котором один из 6 соседних с галоидной вакансией катионов является ионом серебра Ag⁺. Если учесть, что энергия ионизации Ag (7,54 эв) больше, чем у Na (5,12 эв), то естественно ожидать, во-первых, что энергия связи электрона в атомарном центре серебра будет больше, чем в обычном *F*-центре, и, во-вторых, что электрон будет теснее связан с ионом серебра, чем с каждым ионом Na⁺ в отдельности. Последнее обстоятельство, однако, не позволяет рассматривать атомарный центр серебра как атом серебра, так как полная энергия связи электрона в атомарном центре складывается из энергии взаимодействия не только с ионом серебра, но и с галоидной вакансией и 5 ближайшими ионами Na⁺.

Опыты показали, что вторая полоса возбуждения (340 м μ) обусловлена атомарными центрами серебра иного вида, *A'*-центрами, которые могут рассматриваться либо как атомарные центры (*A*-центры), захватившие еще по одному электрону, подобно *F'*-центрам (2 электрона в области одной галоидной вакансии) в неактивированных кристаллах щелочно-галогидных соединений, либо как электрон, локализованный в поле иона серебра, расположенного в нормальном узле решетки, вблизи которого не имеется галоидной вакансии. В том и другом случае энергия связи электрона в *A'*-центре должна быть меньше, чем в *A*-центре. В частности, в последнем случае энергия взаимодействия электрона с ближайшими ионами Na⁺, расположенными в *A'*-центре по диагоналям, будет меньше, чем с ионами Na⁺ в *A*-центре, в котором они расположены по ребрам куба.

Представляет несомненный интерес выяснить возможность образования под действием рентгеновских лучей атомарных центров в фосфорах NaCl, активированных другими металлами.

В данной работе приводятся результаты исследования фосфоров NaCl + CuCl, выращенных из расплава с различными концентрациями

* См. также (²).

активатора. Фотометрирование свечения в видимой области производилось при помощи вакуумного фотоэлемента с усилительным устройством, а в ультрафиолетовой области — счетчиком фотонов с сенсибилизированным платиновым фотокатодом со светочувствительностью в спектральной области 200—320 м μ . Основные результаты сводятся к следующему.

Свет из области полосы, обусловленной селективным поглощением ионов Cu^+ ($\lambda_{\text{макс}} = 255 \text{ м}\mu$), возбуждает в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Cu}$, не подвергнутых облучению рентгеновскими

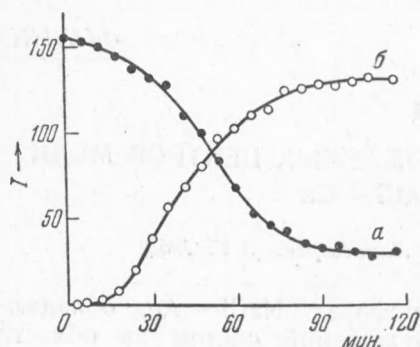


Рис. 1. Изменение яркости сине-фиолетовой флуоресценции $\text{NaCl} - \text{Cu}$ (a — возбуждающий свет 2537 Å) и красной флуоресценции (b — возбуждающий свет 3650 Å) в зависимости от продолжительности рентгенизации

лучами, сине-фиолетовую флуоресценцию, простирающуюся в ближнюю ультрафиолетовую область. Из сопоставления спектров поглощения и возбуждения ионов Cu^+ в водных растворах соответствующих солей ⁽³⁾, в газообразном состоянии и в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Cu}$ можно заключить, что возбуждающее поглощение в фосфоре связано с переходом электрона с основного уровня на ближайший уровень возбуждения в ионе Cu^+ , а сине-фиолетовая флуоресценция — обратным переходом в основное состояние либо в состоянии с конфигурацией электронов $3d^9 4s$.

После облучения фосфора $\text{NaCl} - \text{Cu}$ рентгеновскими лучами уменьшается яркость сине-фиолетовой флуоресценции, возбуждаемой светом из области полосы 255 м μ . При этом яркость упомянутой флуоресценции непрерывно падает с увеличением продолжительности рентгенизации до некоторого предела, достигаемого при определенной длительности экспозиции (рис. 1, a). Параллельно возникают в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Cu}$ под действием рентгеновских лучей новые полосы возбуждения с максимумами при 300 м μ (A -центры) и 360 м μ (A' -центры), вызывающие флуоресценцию оранжево-желтого и красного цвета, яркость которой, наоборот, возрастает (рис. 1, b) с увеличением продолжительности рентгенизации. В этом случае наступает область „насыщения“ примерно при том же значении экспозиции, при котором прекращается падение яркости сине-фиолетовой флуоресценции, обусловленной ионами Cu^+ . Таким образом, оба процесса — уменьшение ионных центров и образование атомарных центров свечения — взаимно связаны.

Интересно отметить, что в спектре поглощения аддитивно окрашенных кристаллов $\text{NaCl} - \text{Cu}$ имеются максимумы ⁽⁴⁾, хорошо совпадающие с упомянутыми выше полосами возбуждения, возникающими под действием рентгеновских лучей, и, по литературным данным, обусловленные атомарно распределенной медью ⁽⁵⁾.

Все указанное выше приводит к выводу, что в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Cu}$, как и в фосфорах $\text{NaCl} - \text{Ag}$, некоторая часть ионов Cu^+ превращается под действием рентгеновских лучей в атомарные центры меди, обуславливающие новые полосы возбуждения и флуоресценции. Флуоресценция рентгенизованных $\text{NaCl} - \text{Cu}$ -фосфоров очень устойчива и наблюдается по истечении весьма длительного времени после рентгенизации, но при этом цвет флуоресценции изменяется и вместо красного становится оранжево-желтым. Это явление показывает, что красное и оранжево-желтое свечение не может быть приписано двум различным электронным переходам в одних и тех же центрах, а обусловлено двумя видами центров, обладающих различной устойчивостью

и различными спектрами возбуждения и флуоресценции. Яркость флуоресценции NaCl—Cu меньше, чем NaCl—Ag, и также зависит от концентрации активатора. Оптимальной концентрацией оказалась 0,1 мол. % CuCl в расплаве вместо 1 мол. % AgCl у фосфоров NaCl—Ag.

Из рассмотренной модели А-центра следует:

1. Не любой ион меди может быть превращен под действием рентгеновских лучей в атомарный центр меди; в А-центры могут быть превращены только такие ионы меди, которые расположены в соседстве с галогидными вакансиями; этот вывод хорошо согласуется с фактом невозможности превращения под действием рентгеновских лучей всех ионных центров в атомарные центры меди (рис. 1).

2. Так как атомарный центр представляет собой своеобразный F-центр, то отсюда следует, что предельная концентрация обычных F-центров, практически достижимая действием рентгеновских лучей, должна быть в фосфорах NaCl—Cu меньше, чем в неактивированных кристаллах NaCl.

Этот вывод с достаточной убедительностью подтверждается экспериментально. Во-первых, опыт показывает, что под действием рентгеновских лучей фосфоры NaCl—Cu окрашиваются в характерный для F-центров желтый цвет, как правило, значительно слабее, чем неактивированные кристаллы NaCl. Различие в степени окраски легко устанавливается даже визуально, особенно в фосфорах с большой концентрацией активатора.

Во-вторых, об этом же свидетельствуют опыты по температурному высвечиванию фосфоров NaCl—Cu с различными концентрациями активатора. Кривая температурного высвечивания неактивированного NaCl состоит, как известно (6), из двух пиков в интервалах 351—373° и 427—436° К, из которых последний обусловлен F-центрами. Из рис. 2 видно, что при большой концентрации активатора кривая температурного высвечивания (рис. 1, а) фосфора NaCl—Cu состоит только из одного первого пика, т. е. F-центры в кривой не проявляются, что обусловлено их относительно малой концентрацией. С уменьшением концентрации активатора появляются сначала только следы второго пика, выделяющегося затем весьма отчетливо в кривых температурного высвечивания фосфоров NaCl—Cu с малой концентрацией активатора (рис. 2, Б).

А. И. Парфианович (7), исследуя температурное высвечивание фосфора NaCl—Cu, активированного медью, введенной в кристалл электролитическим способом, установил, что кривая состоит только из одного первого пика, и на этом основании предложил зонную схему, в которой уровни активатора расположены энергетически ближе к верхней зоне заполненных уровней, чем F-уровни к зоне проводимости. Поэтому при нагревании кристалла вакантные уровни ионизованных центров должны по указанной схеме заполняться не электронами из F-центров, а электронами из верхней зоны заполненных уровней энергии. При такой схеме процесса форма кривой температурного высвечивания не должна зависеть от концентрации активатора, что, как показывает эксперимент, не соблюдается. Заметим, что кривая темпера-

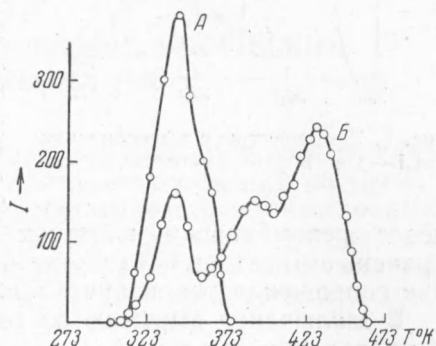


Рис. 2. Температурное высвечивание рентгенованных фосфоров NaCl—Cu в видимой области. А — NaCl + 0,5 мол.% CuCl (масштаб ординат увеличен в 20 раз), Б — NaCl + 0,005 мол. % CuCl

турного высвечивания, полученная Парфиановичем, совершенно аналогична полученной нами для фосфора NaCl — Cu с большой концентрацией активатора. В упомянутой зонной схеме не учитывается, как обычно и в других аналогичных схемах, что сам активатор, в данном случае ион Cu^+ , может служить центром захвата свободного электрона.

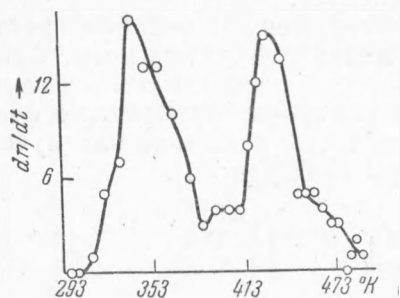


Рис. 3. Температурное высвечивание NaCl — Cu в ультрафиолетовой области

Кроме указанной выше флуоресценции, в рентгенизованных фосфорах NaCl — Cu наблюдается также фосфоресценция в сине-фиолетовой области и сравнительно слабая ультрафиолетовая фосфоресценция, регистрируемая счетчиком. На рис. 3 представлена кривая температурного высвечивания NaCl — Cu в ультрафиолетовой области. Видимая фосфоресценция рентгенизованных фосфоров NaCl — Cu совпадает по цвету с флуоресценцией нерентгенизованных NaCl — Cu, возбуждаемой светом из области полосы 255 м μ . Из этого следует, что в процессе рекомбинации электрон сначала попадает на возбужденный уровень активатора, последующий переход которого в основное состояние сопровождается излучением.

В заключение выражаю благодарность Л. А. Мироненко за участие в проведении измерений.

В заключение выражаю благодарность Л. А. Мироненко за участие в проведении измерений.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
26 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Л. Кац, ДАН, 85, № 3 (1952). ² J. H. Schulman, R. J. Ginther and C. S. Klick, J. Appl. Phys., 22, 1479 (1951). ³ А. Н. Теренин, УФН, 17, 1 (1937). ⁴ М. Блау, Gött. Nachr., 2, 4, 401 (1933). ⁵ А. С. Топорец, ДАН, 4, 25 (1935). ⁶ М. Л. Кац, ЖЭТФ, 20, 166 (1950). ⁷ А. И. Парфианович, ЖЭТФ, 21, 314 (1951).