

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение

В последнее время возрос интерес к щелочно-галоидным кристаллам с примесными ионами меди в связи с возможностью создания на их основе твердотельных лазеров, работающих в ультрафиолетовой области спектра. В кристаллах $\text{NaCl} \cdot \text{Cu}^+$ перевод одновалентных ионов Cu^+ в возбужденное состояние способствовал процессу усиления излучения с длиной волны $\lambda = 360$ нм [1]. Помимо этого, как оказалось, на основе хлоридов щелочных металлов можно получать также и люминофоры, которые способны излучать в видимой части спектра, причем, при комнатной температуре [2].

Обычно ионы меди вводятся в щелочно-галоидные кристаллы при их выращивании из шихты, в которую добавляются какие-либо из солей CuCl или CuCl_2 или оксид CuO . Одновалентные ионы меди можно ввести также и непосредственно в щелочно-галоидные кристаллы, используя метод электротермодиффузии. Доказано, что независимо от вида использованной примеси и способа ее введения медь в кристаллах оказывается в одновалентном состоянии [3].

Исследования монокристаллов $\text{NaCl} \cdot \text{Cu}^+$ и $\text{KCl} \cdot \text{Cu}^+$ показали, что основные активаторные центры люминесценции в этих кристаллах обуславливают излучение только в ультрафиолетовой области спектра. Например, в монокристаллах NaCl с примесью одновалентной меди при возбуждении в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 254 \div 255$ нм возникает излучение с максимумом в интервале $357 \div 360$ нм [4, 5]. Примесь одновалентной меди в монокристаллах KCl вызывает появление излучения в полосе с максимумом в интервале $395 \div 398$ нм при возбуждении в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 260 \div 265$ нм [4]. При обычно применяемой методике приготовления таких образцов примесные одновалентные ионы меди внедряются преимущественно в узлы кристаллической решетки монокристаллов NaCl или KCl . Установлено, что люминесцентные свойства кристаллов $\text{NaCl} \cdot \text{Cu}^+$ и $\text{KCl} \cdot \text{Cu}^+$ существенно изменяются, если в эти кристаллы ввести примесь кислорода.

Кислородосодержащие центры люминесценции

Известно, что выращивание монокристаллов с примесью кислорода связано со значительными трудностями. Например, при выращивании щелочно-галоидных кристаллов используют примесь K_2O [6] или выращивание проводят в атмосфере кислорода с дополнительным введением примеси KCN (0,1%) [7]. Наличие кислорода в кристаллах KCl можно обнаружить по возникновению излучения с λ_{max} в области 407 нм при возбуждении светом в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 247$ нм [6]. Излучение в видимой области спектра удается обнаружить только при низких температурах (при 20 К [6], 4,2 К [7] и даже при 2 К [8]). Авторы работ [6 ÷ 8] считают, что в щелочно-галоидных кристаллах, полученных такими способами, кислород должен находиться в виде ионизированной молекулы O_2^- .

Согласно работе [9], введение легких катионов, таких как Na^+ , в кристаллы KCl приводит к смещению ближайших к примеси анионов в сторону сближения с легкими катионами. Если вводится тяжелый примесный анион, то это обуславливает смещение ближайших катионов в сторону удаления от примеси, и в итоге в ближайшем окружении тяжелого примесного аниона оказываются сближенные пары анионов. Все эти процессы, по-видимому, способствуют

ют закреплению двухвалентных ионов кислорода в дефектных местах решетки. Так как у ионов натрия и одновалентных ионов меди радиусы одинаковые, то это может сказаться на одинаковом влиянии их на кристаллическую решетку KCl.

В работе [10] были получены монокристаллы $KCl \cdot CuO$, $NaCl$. Присутствие ионов кислорода в исследованных монокристаллах $KCl \cdot CuO$, $NaCl$ убедительно доказывается наличием излучения с максимумом в интервале длин волн от 402 до 410 нм. В данном случае это излучение имеет место при возбуждении светом с $I = 247$ нм, тогда как в кристаллах $KCl \cdot Cu^+$ люминесценция с $I_{max} = 395 \div 398$ нм возникает при возбуждении в полосе с максимумом в пределах $260 \div 265$ нм.

Отличительной особенностью полученных образцов $KCl \cdot CuO$, $NaCl$ является то, что наряду с максимумом спектра люминесценции в интервале $402 \div 410$ нм они люминесцируют при комнатной температуре в области видимой части спектра с $I_{max} \approx 542$ нм. На рис. 1 представлен спектр люминесценции монокристалла KCl, выращенного методом спонтанной кристаллизации из шихты, в которую были введены CuO (0,015 %) и NaCl (5 %). Два резких максимума на кривых соответствуют $I_{max} = 404$ и 542 нм. Можно полагать, что когда в кристаллы $KCl \cdot Cu^+$ дополнительно вводятся ионы натрия, двухвалентные ионы кислорода могут легче встраиваться в решетку вблизи ионов меди и натрия. Таким образом, повышенная дефектность кристаллической решетки способствует внедрению в нее двухвалентных ионов кислорода.

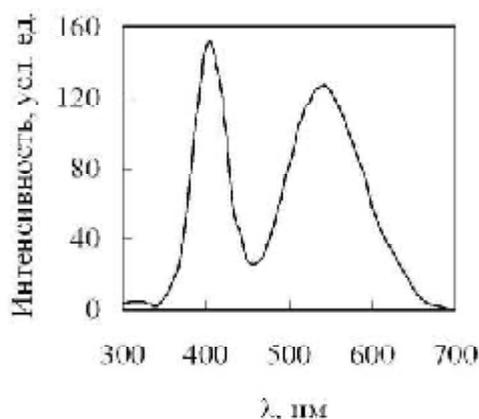


Рис. 1. Спектр люминесценции монокристалла KCl, выращенного методом спонтанной кристаллизации из шихты, в которую были введены CuO (0,015 %) и NaCl (5 %).

Известно, что повышенной дефектностью кристаллической структуры обладают смешанные кристаллы. Ранее исследовали смешанные кристаллы NaCl—KCl эквимольного состава, когда при их выращивании в расплав шихты вводили соль CuCl [11]. Присутствие ионов кислорода доказывается наличием излучения с максимумом в интервале длин волн от 402 до 410 нм при возбуждении светом с $I = 247$ нм. Было обнаружено, что процессы распада этих твердых растворов сопровождаются таким преобразованием центров люминесценции, что в результате возникает интенсивное излучение в области видимой части спектра с максимумом в пределах $465 \div 475$ нм.

После того, как было установлено, что в люминофорах на основе щелочных галогенидов ионы кислорода входят в состав центров люминесценции, ответственных за появление излучения в области видимой части спектра, была проведена замена соли CuCl , вводимой в расплав при выращивании исследуемых образцов, на оксид меди CuO [2]. В результате было получено люминесцентное вещество поликристаллической структуры, которое характеризуется тем, что при комнатной температуре при возбуждении ультрафиолетовым излучением из области $244 \div 254$ нм можно получить интенсивное излучение с максимумом в области видимой части спектра с длиной волны в пределах $465 \div 475$ нм.

Ниже рассмотрены результаты исследования образцов с повышенным содержанием кислорода.

Экспериментальная часть

В отличие от более ранних работ в расплав соли NaCl в качестве активирующей примеси вводили не только оксид меди CuO , но и карбонат натрия Na_2CO_3 , которые составляли 0,04 и 0,06 % (об) соответственно. Используемую шихту нагревали до температуры плавления Na_2CO_3 . Получаемая поликристаллическая масса имела светло-коричневую окраску, которая характерна для образцов, содержащих кислород.

Результаты и их обсуждение

Новое люминесцентное вещество отличается тем, что оно имеет интенсивное оранжево-красное свечение в полосе с максимумом в области 612 нм при комнатной температуре. Это оранжево-красное свечение возбуждается светом в очень широкой полосе, которая включает ультрафиолетовую область и часть видимой области вплоть до $\lambda = 470$ нм. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образца при возбуждении светом с $\lambda = 254$ и 412 нм. Эффектное свечение этих образцов наблюдали, например, при освещении их светом от галогенной лампы при использовании светофильтра ФС-1, область пропускания которого находится в пределах примерно $330 \div 470$ нм.

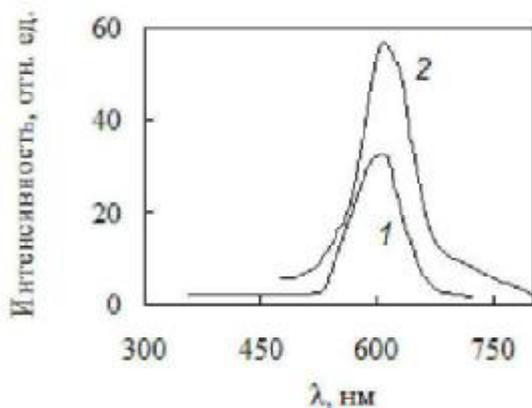


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца $\text{NaCl:CuO,Na}_2\text{CO}_3$:

1 - при возбуждении светом $\lambda = 254$ нм;

2 - при возбуждении светом $\lambda = 412$ нм.

Использованную в работе методику применили к образцам, подобным исследованным ранее в работе [2]. Были выращены образцы, соответствующие твердым растворам NaCl—KCl, в которые вводили CuO и Na₂CO₃.

На рис. 3 представлена кривая люминесценции образца NaCl—KCl эквимольного состава, при выращивании которого в расплав шихты при температуре ≈790 °С вводили CuO (0,02 % (об.)) и Na₂CO₃ (0,02 % (об.)). Возбуждение люминесценции осуществляли светом с $I = 248$ нм. Максимум кривой люминесценции (рис. 3) соответствует $I = 470$ нм. Сравнение оптических характеристик образцов, полученных по прежней методике [2], и образца, которому соответствует кривая на рис.3, показало, что интенсивность люминесценции этого образца значительно возросла.

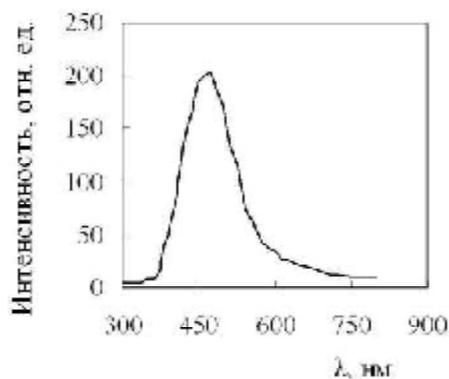


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции образца NaCl, KCl CuO, Na₂CO₃.

Заключение

Выяснение структуры сложных центров оранжево-красной люминесценции, возникающей в люминофорах, полученных на основе хлорида натрия, требует дальнейших исследований. Можно утверждать, что кроме одновалентных ионов меди в состав этих центров входят двухвалентные ионы кислорода. Не исключено, что вблизи иона кислорода возникает анионная вакансия. Возможно, что указанные комплексы могут располагаться на границах блоков или на внутренних поверхностях в полученных авторами материалах.

Литература

1. Щепина Л.И., Ружников Л.И. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. Вып. 2. С. 350—351.
2. Павлов Е. В. // Материаловедение. 2001. № 12. С. 36—37
3. Андреев Г. А. // ФТТ. 1967. Т. 9. Вып. 1. С. 83—87.
4. Гюнсбург К. Е., Голубенцева Л. И., Кац М. Л. // Опт. и спектр. 1966. Т. 21. Вып. 2. С. 188—190.
5. Levialdi A., Spinolo G. // Nuovo cimento. 1962. V. 26. N 6. P. 1153—1163.
6. Gummer G. // Z. Phys. 1968. V. 215. N 3. P. 256—278.
7. Rolfe J. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 6. P. 1664—1670.
8. Rolfe J., Ikezawa M., Timusk T. // Phys. Rev. 1973. V. 7. N 8. P. 3913—3925.
9. Корепанов В. И., Лисицын В. М., Лисицына Л. А. // Изв. вузов. Физика. 1996. № 11. С. 94—108.
10. Павлов Е. В. // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2004): Материалы X Междунар. конф. — СПб: Изд-во РГПУ им. А.И.Герцена, 2004. — С. 272—273.
11. Павлов Е. В. // Изв. вузов. Физика. 1983. № 7. С. 115—116.