

## КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

В данной работе продолжены исследования полученного нами вещества, которое способно интенсивно излучать свет при комнатной температуре в видимой области спектра с максимумом полосы фотолюминесценции около 610 нм. Возникновение люминесценции в этом веществе обусловлено введением в хлорид натрия ионов меди и кислорода. При создании люминофора был использован новый способ получения такого вещества, которое в значительном количестве содержит ионы кислорода.

Как правило, ионы меди вводятся в ЦГК при их выращивании из расплава шихты, в состав которой добавляют в незначительном количестве соли  $\text{CuCl}$  или  $\text{CuCl}_2$ , или окисел  $\text{CuO}$ . Ионы меди можно ввести в ЦГК и непосредственно, используя метод электротермодиффузии.

Полученные указанными выше способами кристаллы  $\text{NaCl} \cdot \text{Cu}$  при отсутствии грубых нарушений кристаллической решетки люминесцируют только в ультрафиолетовой области спектра. Максимум спектра люминесценции соответствует  $\lambda = 357 - 360$  нм при возбуждении в полосе с максимумом при  $\lambda = 254 - 255$  нм [1,2].

Установлено, что люминесцентные свойства хлорида натрия с активирующей примесью меди существенно меняются, если в эти кристаллы ввести примесь кислорода [3,4].

Для получения новых люминофоров с повышенным содержанием кислорода в расплав соли  $\text{NaCl}$  в качестве активирующей примеси вводилась не только окись меди  $\text{CuO}$ , но и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кроме того, в данной работе получены также и образцы, при выращивании которых в расплав соли  $\text{NaCl}$  наряду с окисью меди  $\text{CuO}$  вводился нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$ . Концентрации примесей составляли 0,04 % для  $\text{CuO}$  и 0,06 % (об.) как для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и для  $\text{NaNO}_3$ . Использованная шихта нагревалась на воздухе до температуры, превышающей температуру плавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученное поликристаллическое вещество было желто-коричневого цвета, что характерно для образцов, содержащих кислород.

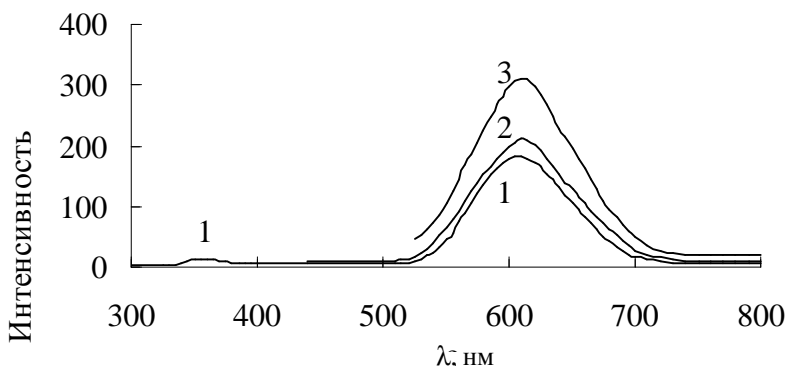


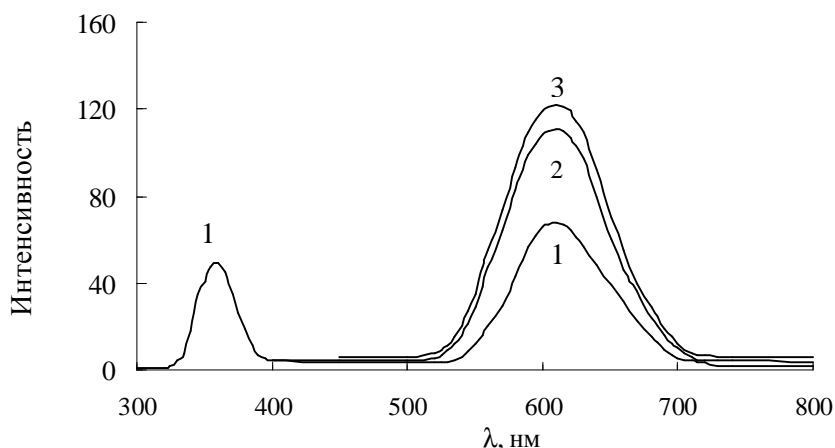
Рис. 1. Спектры люминесценции образца  $\text{NaCl} \cdot \text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при возбуждении светом:  
1 –  $\lambda = 254$  нм; 2 –  $\lambda = 400$  нм; 3 –  $\lambda = 470$  нм.

При исследовании указанных новых люминофоров было установлено, что область воз-

буждения люминесценции чрезвычайно широка, включая как ультрафиолетовую часть спектра, так и видимую часть. На рис. 1 представлены спектры люминесценции образца  $\text{NaCl} \cdot \text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Можно отметить наличие интенсивной полосы люминесценции с максимумом при  $\lambda = 610$  нм при возбуждении светом с различными длинами волн.

На кривой 1 заметен слабый максимум при  $\lambda = 360$  нм. Этот максимум соответствует излучению, обусловленному одновалентными ионами меди, расположенными в узлах кристаллической решетки.

Рис. 2. Спектры люминесценции образца  $\text{NaCl} \cdot \text{CuO}$ ,  $\text{NaNO}_3$  при возбуждении светом:  
 1 –  $\lambda = 254$  нм; 2 –  $\lambda = 400$  нм; 3 –  $\lambda = 470$  нм.



На рис. 2 представлены спектры люминесценции образца  $\text{NaCl} \cdot \text{CuO}$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Имеет место интенсивная люминесценция с  $\lambda_{\text{макс.}} = 610$  нм. Обращает внимание значительное увеличение свечения с  $\lambda_{\text{макс.}} = 360$  нм (кривая 1), обусловленного ионами меди, расположенными в узлах кристаллической решетки.

При исследовании смешанных кристаллов  $\text{NaCl}, \text{KCl} \cdot \text{CuCl}$  [5, 6] мы обнаружили, что возникновение излучения в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{макс.}}$  в пределах 465 – 475 нм) обусловлено внедрением в кристаллы кислорода в составе гидроксильных групп  $\text{OH}^-$ . Это послужило основанием для того, чтобы подвергнуть образцы  $\text{NaCl} \cdot \text{CuO}$ ,  $\text{NaNO}_3$  обработке водой. Исследуемые образцы были погружены в воду на трое суток. На рис. 3 представлены спектры люминесценции этих образцов при облучении возбуждающим свечением светом различной длины волны. Прежде всего, следует отметить, что по-прежнему образцы интенсивно люминесцируют, излучая свет в полосе с  $\lambda_{\text{макс.}} = 610$  нм.

Тем не менее, указанная обработка повлияла на полосу люминесценции, возбуждаемой светом с  $\lambda_{\text{макс.}} = 254$  нм. На кривой 1 дополнительно появился максимум при  $\lambda = 425$  нм, и соответственно уменьшилась интенсивность максимума при  $\lambda = 610$  нм.

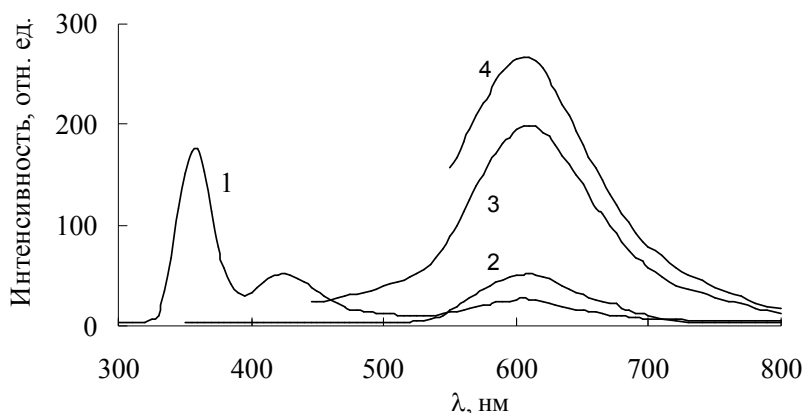
В работе [7] среди серии максимумов люминесценции в кристаллах  $\text{NaCl}$ , содержащих кислород, указан максимум с  $\lambda_{\text{макс.}} = 421$  нм. Поэтому можно утверждать, что максимум, дополнительно появляющийся на кривой 1 рис. 3, обусловлен кислородом, связанным с гидроксидом.

Полученные нами результаты исследований показывают, что центры люминесценции, ответственные за появление интенсивного свечения с  $\lambda_{\text{макс.}} = 610$  нм, имеют сложное строение. В этих центрах ионы меди, имеющие повышенную энергию ионизации, оказывают воздействие на примесные ионы кислорода. Возможно, под действием возбуждающего излучения осуществ-

ляется обмен энергиями между ионами меди и кислорода. Согласно работе [7] кислород локализуется в анионных узлах решетки в виде  $O_2^-$ . Исследование диэлектрических потерь в кристаллах NaCl, привело к выводу о наличии в этих кристаллах диполей, в состав которых входят ионы  $O^{--}$  [8]. Поэтому не исключено, что рассматриваемые нами центры люминесценции содержат и анионные вакансии.

Изучение электронных возбуждений в примесных щелочно-галогидных кристаллах позволяет, в частности, найти путь для создания новых люминофоров и запоминающих

*Рис. 3. Спектры люминесценции образца  $NaCl \cdot CuO, NaNO_3$ , выдержанного в воде при возбуждении светом: 1 –  $l = 254$  нм; 2 –  $l = 320$  нм; 3 –  $l = 400$  нм.; 4 –  $l = 470$  нм.*



информацию материалов. Появились исследования, в которых люминесценция, обусловленная присутствием в решетке NaCl ионов меди, связывается с возможностью создания твердотельных лазеров [9].

#### Литература

1. Гюнсбург К.Е., Голубенцева Л.И., Кац М.Л. Оптика и спектроскопия, 1966, т. 21, № 2, С. 188–190.
2. A. Levaldi and G. Spinolo. Nuovo cimento, 1962, V. 26, No. 6, P. 1153–1163.
3. Павлов Е.В. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2007, 2, С. 48–50.
4. Павлов Е.В. “Кристаллофизика 21-го века”: Тезисы докладов Третьей Международной конференции по физике кристаллов, 20 – 26 ноября 2006 г. М.: МИСиС, 2006, С. 515–517.
5. Павлов Е.В. Материаловедение, 2001, № 12, С. 36–37.
6. Павлов Е.В. Известия высших учебных заведений. Физика, 1983, 7, С. 115–116.
7. J. Rolfe, F.R. Lipsett and W.J. King. Physical Review, 1961, V. 123, No. 2, P. 447–454.
8. G. Gummer. Zeitschrift fur Physik, 1968, Bd. 215, S. 256–278.
9. Щепина Л.И., Ружников Л.И. Оптика и спектроскопия, 2000, т. 88, № 2, С. 350–351.