

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NaCl, АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

Л. А. ЧЕРВЯКОВА, И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

Многими авторами [1, 2] было показано, что при большой концентрации Pb, Mn, Cd окрашиваемость щелочно-галоидных кристаллов уменьшается. Несомненно, представляет интерес изучение поведения трехзарядных ионов, обладающих сильным электронно-акцепторным свойством, в этих кристаллах. Авторы настоящей работы предположили, что влияние трехвалентных катионов на плотность центров окраски окажется весьма сложным, так как введение в щелочно-галоидные кристаллы трехвалентного иона неизбежно увеличивает дефектность катионной субрешетки, что улучшает условия локализации дырок, а следовательно, увеличит плотность F -центров.

С другой стороны, наличие в решетке трехвалентных ионов, обладающих высоким потенциалом ионизации, способных локализовать электроны, приведет к дефициту электронов в зоне проводимости в возбужденном излучением кристалле, а следовательно, при некоторой концентрации примеси плотность F -центров уменьшится. С этой точки зрения ионы редких земель, имеющие ряд особенностей, представляют большой интерес как активаторы. Оптические электроны $4f$ -оболочки трехзарядных ионов редких земель, обладающих электронной конфигурацией $1S^2 \dots 4f^k 5S^2 5p^6$, хорошо защищены от внешних влияний заполненными оболочками. Исследование спектров ионов редких земель, замещающих катион основного вещества в узлах кристаллической решетки, тесно связано с внутренним строением той среды, в которой находится ион. Поэтому ионы редкоземельных элементов, благодаря своей способности люминесцировать, могут служить в качестве чувствительных зондов, вводимых внутрь исследуемого вещества, при изучении физических явлений в твердом теле [3].

Настоящая работа содержит предварительные данные по изучению некоторых оптических свойств кристаллов NaCl, активированных церием, приготовленных тремя различными способами: 1) выращивание из расплава [4]; 2) методом электротермодиффузии (этд) [5]; 3) методом прессования [6].

Несмотря на близкое значение ионных радиусов церия и натрия (0,99 и 0,98 Å) растворимость $CeCl_3$ в NaCl мала и образование твер-

дого раствора по типу замещения затруднено. По-видимому, это связано с тем, что встраивание в решетку одного трехзарядного иона требует образования двух катионных вакансий для сохранения электронейтральности кристаллов в целом. Так как растворимость присадки есть функция первоначальной дефектности кристалла, сделано предположение, что при введении в основание SrCl_2 , вносящего с собой дополнительное число вакансий, улучшится условие образования твердого раствора $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$.

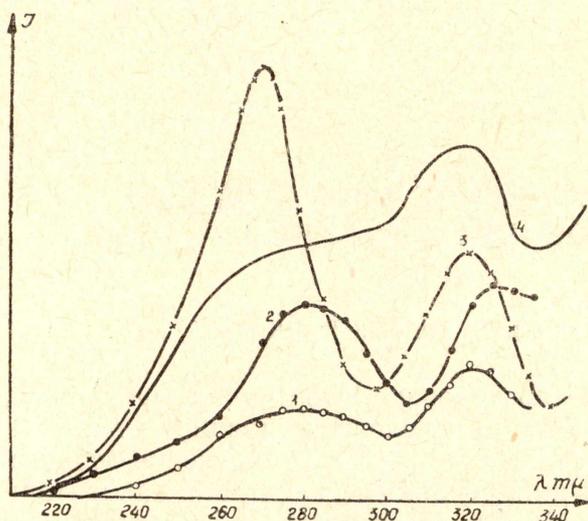


Рис. 1 Спектры возбуждения кристаллов:
1 — $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$, выращенного из расплава,
2 — $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$, выращенного из расплава,
3 — $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$, приготовленного методом ЭТД,
4 — $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$, полученного прессованием.

в NaCl при одновременном введении в него SrCl_2 . Сравнивались свойства образцов $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$, $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$ и $\text{NaCl} \cdot \text{Sr}$, NaCl соответственно, выращенных в одинаковых условиях. Содержание хлористого церия в шихте изменялось до 0,1 мол%. Свойства кристаллофосфоров $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$, приготовленных методом э. т. д., сравнивались с образцами $\text{NaCl} \cdot \text{Sr}$, имеющими одинаковую историю. Получить образцы методом диффузии из газовой фазы [7] не удалось. Во всех кристаллофосфорах, приготовленных различными способами, обнаружить активатор по спектрам поглощения при комнатной температуре почти не удастся, однако он хорошо проявляет себя в спектрах возбуждения. В области от 2,0 до 6,0 ev кристаллы NaCl и $\text{NaCl} \cdot \text{Sr}$ совершенно прозрачны. Фундаментальное поглощение NaCl и $\text{NaCl} \cdot \text{Sr}$ начинается в области $h\nu > 6\text{ ev}$, следовательно, можно считать, что приведенные на рис. 1 спектры (в области $3,5 < h\nu < 5,5\text{ ev}$) соответствуют прямому фотовозбуждению примесных центров. При возбуждении во всех активаторных полосах наблюдается излучение в синей области, характерной для церия. Следует отметить, что закалка кристаллов $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$ от 450°C приводит к уменьшению интенсивности в спектре возбуждения, а в образцах $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$ при значительном содержании активатора после закалки появляется второй максимум $\lambda = 325\text{ мк}$ и возрастает интенсивность первого $\lambda = 285\text{ мк}$. Это, очевидно, связано с тем, что при значительных содержаниях активатора, последний будет находиться в основании как в регулярных узлах решетки, так и в ее дефектных местах. В резуль-

Все исследуемые кристаллы были выращены самим экспериментатором в откаченных и запаянных кварцевых ампулах из соли NaCl , очищенной дитизионом, SrCl_2 — марки ч. д. а. и CeCl_3 . Как показали опыты по выращиванию кристаллов $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$, церий плохо растворяется в основании, кристалл получается полупрозрачным.

При равной концентрации CeCl_3 в шихте NaCl и $\text{NaCl} \cdot \text{SrCl}_2$ в последнем случае кристаллы выросли прозрачными, что подтверждало наше предположение относительно улучшения растворимости CeCl_3

тате теплового воздействия ионы церия диффундируют далее в решетку, возможно, имеет место дополнительное растворение CeCl_3 , присутствие которого в кристаллах $\text{NaCl}\cdot\text{Ce}$ уже отмечалось выше.

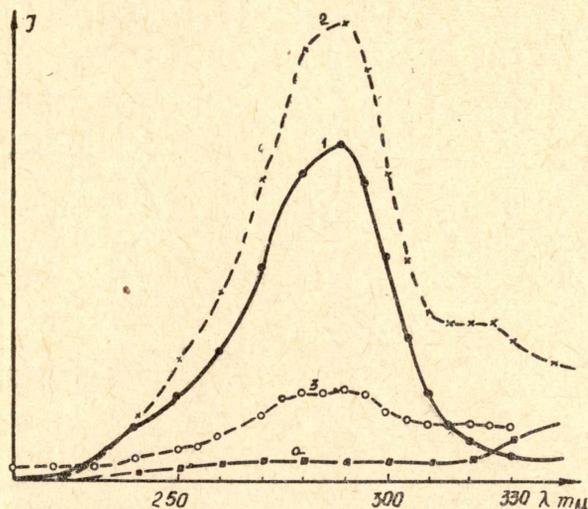


Рис. 2. Спектры возбуждения $\text{NaCl}\cdot\text{Ce}$:
1 — незакаленный 2 — после закалки от 450°C ,
3 — после облучения рентгеновскими лучами,
а) NaCl ; фильтр УФС — 3.

Возможно, что длинноволновая полоса $\lambda = 325 \text{ м}\mu$ в спектре возбуждения связана с электронным переходом в примесном центре, расположенном в регулярном узле решетки, а коротковолновая полоса $\lambda = 285 \text{ м}\mu$ может быть приписана центрам второго рода, которые могут быть представлены в виде комплекса, состоящего из иона активатора и катионных вакансий.

Под действием рентгеновских лучей положение полос в спектре возбуждения не меняется, однако интенсивность их сильно понижается и спектр становится довольно размытым (рис. 2). На коротковолновом спаде F -полосы (в области от $260 \text{ м}\mu$ до $340 \text{ м}\mu$), где имеется спад в «чистых» кристаллах $\text{NaCl}\cdot\text{Sr}$, в активированных церием образцах наблюдается полоса, но при комнатной температуре выделить ее не удастся. Следует отметить, что кристаллы $\text{NaCl}\cdot\text{Sr}\cdot\text{Ce}$ и $\text{NaCl}\cdot\text{Ce}$ хорошо окрашиваются при облучении рентгеновскими лучами. Образуется сильная F -полоса, полуширина которой значительно больше, чем у $\text{NaCl}\cdot\text{Sr}$ и NaCl ($0,83 \text{ eV}$ и $0,54 \text{ eV}$ соответственно). Возможно, что в наших кристаллофосфорах это расширение обусловлено наложением на F -полосу другой полосы, связанной с активаторными центрами, преобразованными под действием рентгеновских лучей, однако разделить эти полосы аналитическим путем не удастся. И. А. Парфианович с сотрудниками [8], изучая люминесцентные свойства кристаллов $\text{NaCl}\cdot\text{Eu}$ и $\text{KCl}\cdot\text{Eu}$, высказал подобное предположение о сложном характере F -полосы. После действия F -света активаторная полоса проявляется более отчетливо и имеет сложную структуру (рис. 3). Если по спектрам возбуждения можно провести относительное сравнение содержания церия в кристаллах, то представляется возможным сделать вывод из сопоставления окрашиваемости кристаллов $\text{NaCl}\cdot\text{Ce}$ и NaCl о том, что основную роль при локализации электронов играют активаторные центры. При равной концентрации Sr в кристалле, в случае большего содержания церия, кристалл окрашивается слабее, чем образец с меньшей

концентрацией церия, что еще раз подтверждает сильное проявление электронно-акцепторных свойств активатора.

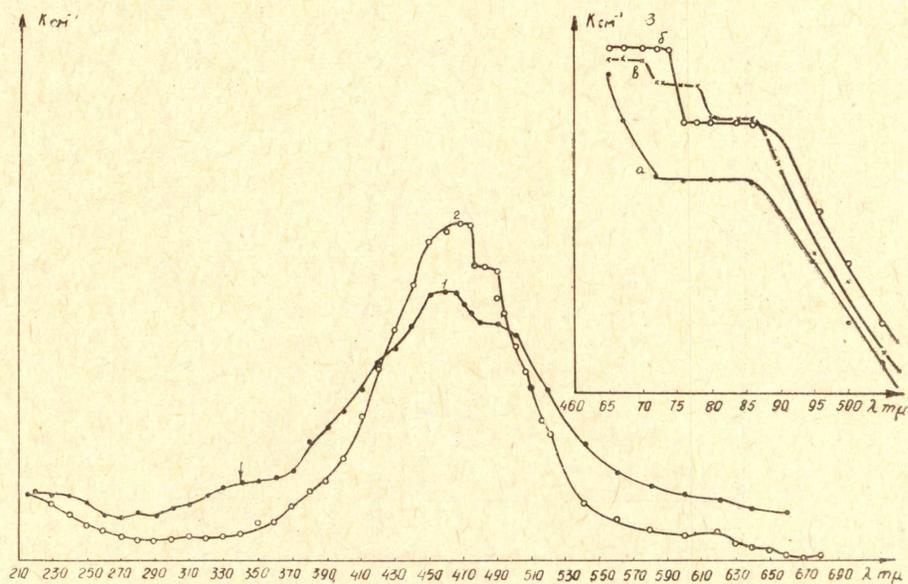


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов, облученных рентгеновскими лучами:
 1 — $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$, 2 — $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$, 3. — длинноволновая часть F -полосы после действия F -света:
 а — сразу после облучения, б — после действия F -света 10 мин, в — после действия F -света 30 мин.

В проведенных экспериментах мы не наблюдали повышение окрашиваемости кристаллов $\text{NaCl} \cdot \text{Sr} \cdot \text{Ce}$ и $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$. Очевидно, для проверки этого предположения необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Мелик-Гайказян. Известия АН СССР, серия физич., 1965 (в печати).
2. Л. В. Григорук. Автореферат. Иркутск, 1964.
3. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель, 1953.
4. Г. Г. Бакли. Рост кристаллов, 1954.
5. А. С. Арцыбышев. Труды ФИАН СССР, т. I, вып. 3, 3—70, 1938.
6. Е. К. Завадовская, С. Л. Кашук. Действие излучений на свойства материалов, Новосибирск, 1963.
7. Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик. Труды ИФА АН ЭССР, 11, 1960.
8. И. А. Парфианович, Е. И. Шуралёва, Г. Ф. Добржанский, И. Г. Магарил, М. Д. Казинцева. Тезисы докладов XII совещания по люминесценции. Львов, 1964.