

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ОКИСИ КАЛЬЦИЯ****М. Б. КОНДРАТЕНКО**

(Представлена научным семинаром кафедры экспериментальной физики)

Оксид кальция относится к ряду окислов, чье яркое свечение в водородосодержащих пламенах связывалось с кандолюминесценцией. Однако в работах В. А. Соколова и А. Н. Горбаня [1], [2] было показано, что при высоких температурах ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) излучение  $\text{CaO}$  в пламени водорода и светильного газа носит равновесный характер и подчиняется закону Кирхгофа, а при температурах ниже  $600^{\circ}\text{C}$  на некоторых образцах природной извести наблюдается истинная кандолюминесценция. Смит [3] наблюдал кандолюминесценцию  $\text{CaO}$ , активированной малыми количествами висмута, марганца, празеодима и др.

В настоящей работе были поставлены задачи: выяснить, чем обусловлена люминесценция природной извести; получить люминофоры путем активирования окиси кальция, обнаруженными в природной извести элементами и исследовать свечение полученных люминофоров; выяснить влияют ли радикало-рекомбинационные процессы на характер излучения  $\text{CaO}$  в пламени при высоких температурах.

**Экспериментальные результаты**

1. Были отобраны образцы природной извести, дающие кандолюминесценцию, сняты спектры кандолюминесценции и определены температурные границы существования люминесценции. Регистрировались спектры спектрографом ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой, в которой применялись ФЭУ-19М и ФЭУ-22.

На этих образцах была обнаружена слабая фотолюминесценция с максимумом при  $5600 \text{ \AA}$ , наблюдавшаяся при температурах ниже  $250^{\circ}\text{C}$ , и яркая кандолюминесценция с максимумом при  $5750 \text{ \AA}$ , наблюдавшаяся в интервале температур от  $550$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . Количественным спектральным анализом в извести были обнаружены следующие примеси:  $\text{Pb} - 0,0001\%$ ;  $\text{Mn} - 0,03\%$ ;  $\text{Si} - 1\%$ ;  $\text{Ti} - 0,006\%$ ;  $\text{Cu} - 0,006\%$ ;  $\text{Fe} - 0,01\%$ .

В результате активирования окиси кальция соответствующими количествами обнаруженных элементов было установлено, что слабую фотолюминесценцию ниже  $250^{\circ}\text{C}$  дает  $\text{CaO}$ , активированная медью, а яркую кандолюминесценцию при температурах  $550-600^{\circ}\text{C}$  дает  $\text{CaO}$ , активированная марганцем. Температурная зависимость кандолюминесценции фосфора  $\text{CaO}-\text{Mn}$  показана на рис. 1.

Люминофор  $\text{CaO—Mn}$  при комнатной температуре под воздействием катодной бомбардировки дает яркую широкую полосу люминесценции с максимумом при 5900 Å. При повышении температуры максимум смещается в сторону более коротких волн. При температуре около 600°C люминесценция исчезает.

Сравнение спектров катодолуминесценции при температуре 550—600°C со спектрами кандолуминесценции  $\text{CaO—Mn}$  — фосфора и природной извести, имеющей в своем составе марганец, показывает полное совпадение этих спектров (рис. 2). Это говорит об одинаковом механизме излучения люминесценции при различных способах возбуждения фосфора.

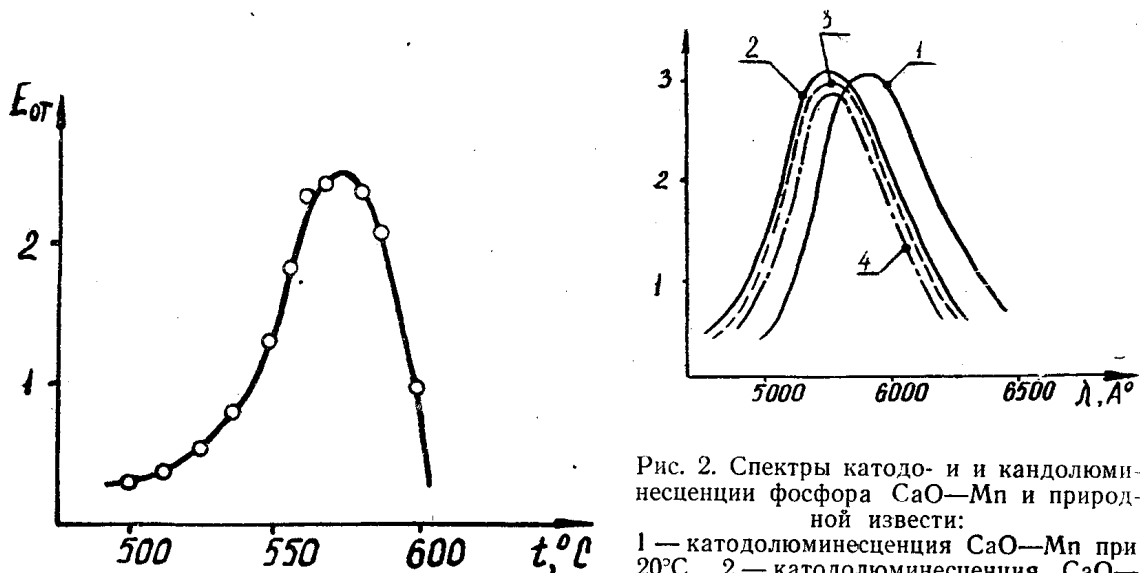


Рис. 1. Зависимость интенсивности кандолуминесценции фосфора  $\text{CaO—Mn}$  от температуры

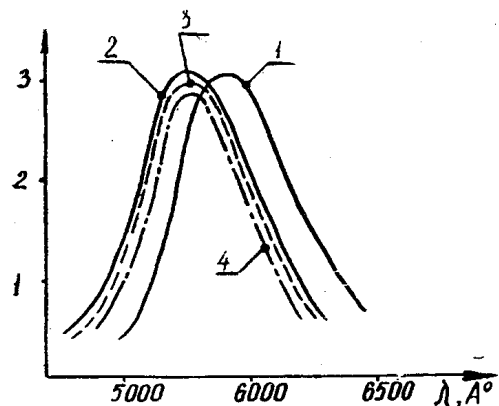


Рис. 2. Спектры катодо- и кандолуминесценции фосфора  $\text{CaO—Mn}$  и природной извести:

1 — катодолуминесценция  $\text{CaO—Mn}$  при 20°C, 2 — катодолуминесценция  $\text{CaO—Mn}$  при 570°C, 3 — кандолуминесценция  $\text{CaO—Mn}$  при 570°C, 4 — кандолуминесценция извести при 570°C

Однако при возбуждении люминесценции в пламенах сумма энергии рекомбинации радикалов на поверхности фосфора, ответственных за люминесценцию и тепловой энергии электронов оказывается недостаточной для возбуждения свечения  $\text{CaO—Mn}$  при температурах ниже 500°C, поскольку кандолуминесценция  $\text{CaO—Mn}$  наблюдается только при температурах от 500 до 600°C. При температурах выше 600°C в этом фосфоре наступает температурное гашение люминесценции и с дальнейшим повышением температуры возникает видимое термическое излучение  $\text{CaO}$ , которое в условиях пламен отличается некоторыми особенностями.

2. Для изучения особенностей свечения окиси кальция при температурах, выше 600°C образцы  $\text{CaO}$  1 (рис. 3) помещались в кварцевую трубку 4.

Горелка 5 использовалась для нагревания. Малая горелка 6 являлась источником пламени. Температура определялась платино-платинородиевой термпарой 2. Пламя втягивалось в трубку 4 с помощью водоструйного насоса, дающего разрежение в несколько см водяного столба. Температура регулировалась величиной пламени горелки 5. Спектры снимались при одинаковых температурах в атмосфере как содержащей радикалы, так и не содержащей их. Уничтожение радикалов в поступающем в трубку 4 потоке осуществлялось перекрытием наружного торца трубки предварительно накаливаемой медной сеткой 3, которая

является сильным катализатором для реакции рекомбинации радикалов [4].

В этих экспериментах было обнаружено, что в интервале температур от 750 до 1300°C присутствие радикалов оказывает сильное влияние на распределение спектральной интенсивности теплового излучения CaO в видимой области. С увеличением длины волны видимого света, излу-

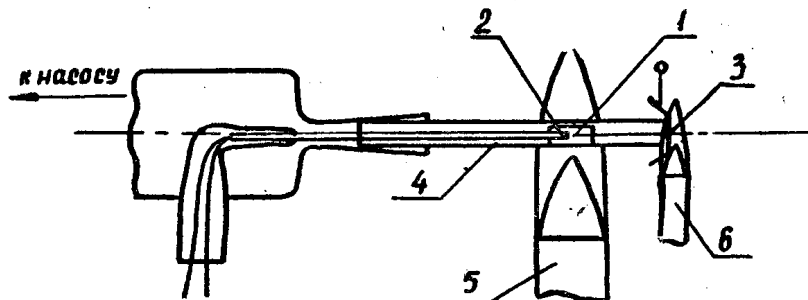


Рис. 3. Установка для исследования температурного свечения CaO в различных атмосферах

чаемого образцом в атмосфере, содержащей радикалы, уменьшается интенсивность температурного излучения. Цветовая температура тела становится значительно выше истинной. Излучение CaO в атмосфере

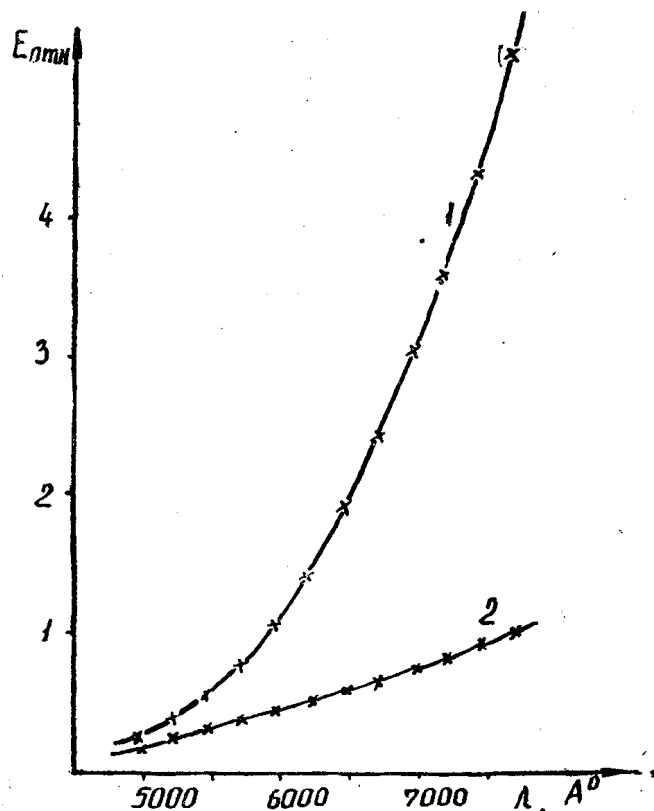


Рис. 4. Температурное свечение CaO: 1 — в атмосфере без радикалов, 2 — в атмосфере, содержащей радикалы

радикалов также подчиняется закону Кирхгофа, только в этом случае излучательная способность  $\epsilon_{\lambda T}$  уменьшается с увеличением длины

волны. На рис. 4 представлены соответствующие кривые для температуры 1100°C.

Аналогичный эффект, хотя значительно слабее выраженный, наблюдается на окиси магния. Тепловое излучение  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$  не изменяется в присутствии радикалов.

3. Если в трубку 4 направлять не продукты сгорания, а горючую смесь (водород и воздух), горение происходит непосредственно на накаливаемом образце  $CaO$ . При этом температура повышается настолько

Таблица I  
Коэффициент рекомбинации извести и люминофоров на основе окиси кальция

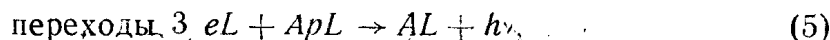
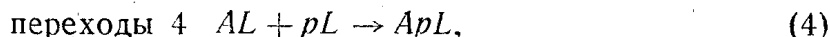
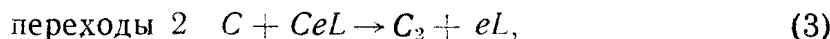
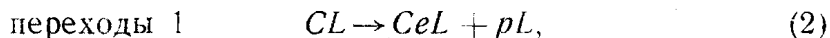
Материал	Коэффициент рекомбинации
Известь I	0,8
Известь II	0,9
$CaO$	1
$CaO-Mn$	1
$CaO-Cu$	1

сильно, что размягчается и деформируется кварцевая колбочка, закрывающая термопару (температура плавления кварца  $> 1700^\circ C$ ). Это говорит о том, что могут быть созданы такие условия, когда каталитически активное тело в пламени может быть нагрето до температуры более высокой, чем температура пламени. Каталитическая же активность  $CaO$  и природной извести весьма значительна. В табл. I приведены измеренные нами методом термоэлектрического зонда [5] коэффициенты рекомбинации  $CaO$  и различных образцов извести. Как видно из таблицы, коэффициенты рекомбинации для всех образцов значительны и приближаются к единице. Это является главной причиной не только дополнительного разогрева извести в условиях пламени, но и хорошей кандолюминесценции известковых люминофоров.

### Обсуждение результатов

Основываясь на представлениях электронной теории катализа, Ф. Ф. Волькенштейн, А. И. Горбань и В. А. Соколов разработали радикало-рекомбинационный механизм кандолюминесценции [6]. По этому механизму процесс возбуждения кандолюминесценции заключается в том, что адсорбированный атом образует в запрещенной зоне локальный акцепторный уровень  $C$  (рис. 5), на который переходит электрон из валентной зоны (переход 1). В результате рекомбинации адсорбированного атома с атомом из газовой фазы или вторым адсорбированным атомом электрон получает энергию и переходит в зону проводимости (переход 2). При рекомбинации электрона с ионизованным атомом активатора  $A$  (переход 3) излучается квант люминесценции.

Представленные на рис. 5 процессы записываются в виде уравнений:



где  $C$  — символ участвующего в реакции радикала,  $L$  — символ решетки,  $CL$  — нейтральный адсорбированный радикал,  $CeL$  — адсорбированный радикал, захвативший электрон,  $eL$  и  $pL$  — свободные электрон и дырка,  $ApL$  — ионизованный атом активатора.

Принципиальное отличие радикало-рекомбинационного механизма возбуждения от других механизмов заключается в том, что в зону проводимости может быть заброшен только электрон, имеющий энергию, достаточную для перехода из валентной зоны на уровень С, что совершенно необязательно для других видов возбуждения.

Возбуждение люминесценции происходит при выполнении неравенства:

$$E_T + E_p \geq E_{0T}. \quad (6)$$

В нашем случае при температуре 300°К энергия рекомбинации атомного водорода составляет 4,35 эв [7], а ширина запрещенной зоны 7,7 эв [8]. При этой температуре не существует скольконибудь заметного количества электронов с энергией 3,35 эв и неравенство (6) не выполняется.

С увеличением температуры, как известно, сужается ширина запрещенной зоны и увеличивается тепловая энергия электронов. Исходя из этих соображений и экспериментальных данных, можно считать, что в нашем случае при температуре выше 550°С неравенство (6) выполняется для значительного числа электронов, так как при этой температуре в спектре теплового излучения появляется заметное число квантов с энергией более 1,5 эв [9].

Выше 600°С наступает температурное гашение люминесценции, т. е. вместо переходов 3 более вероятными становятся безызлучательные переходы.

Адсорбция и рекомбинация радикалов может происходить непосредственно на атомах активатора, при этом для перехода электрона требуется значительно меньшая энергия, чем ширина запрещенной зоны. В нашем случае возбуждение люминесценции происходит при температуре  $> 500^\circ\text{C}$ , когда сумма энергии рекомбинации радикалов и тепловой энергии электрона близка к ширине запрещенной зоны. Исходя из этого, можно считать, что в случае фосфора СаО—Мп заметной адсорбции и рекомбинации радикалов на атомах активатора не происходит.

Эффект уменьшения интенсивности длинноволнового края видимого света при температурах между 600 и 1300°С можно качественно объяснить с помощью этого же механизма возбуждения. Можно предполагать, что адсорбированные атомы образуют локальные уровни только в интервале  $2\Delta E$  (рис. 5). В этом случае электроны, возбужденные тепловым путем до энергии  $E_T \pm \Delta E$ , вместо возвращения в начальное состояние с излучением кванта света могут радикало-рекомбинационными процессами 1, 2 быть заброшены в зону проводимости, а оттуда безызлучательным переходом 6 возвратиться в валентную зону, что должно привести к уменьшению интенсивности излучения в интервале энергий  $E_T \pm \Delta E$ .

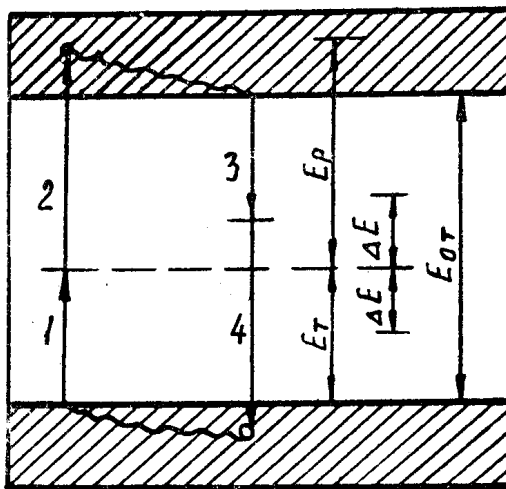
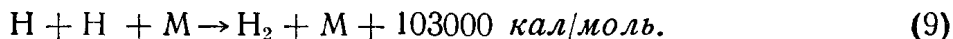
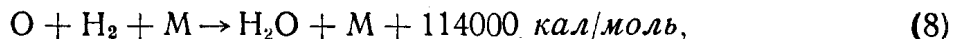
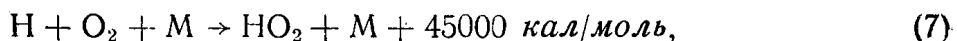


Рис. 5. Зонная схема кандалюминесценции:  $E_{0T}$  — энергия запрещенной зоны  $E_T$  — тепловая энергия электрона,  $E_p$  — энергия рекомбинации радикалов.

Для объяснения сильного повышения температуры в случае непосредственного горения газа на накаливаемой окиси кальция рассмотрим механизм горения водорода [10]. Этот механизм включает значительное число реакций, среди которых с большим выделением тепла проходят реакции с участием третьего партнера (уравнения 7, 8, 9):



В данном случае горение происходит непосредственно на поверхности окиси кальция, которая играет роль третьего партнера М в реакциях (7) — (9) и которая, как показали наши измерения, является каталитически активной к радикало-рекомбинационным реакциям, благодаря чему вероятность протекания процессов (7) — (9) с выделением большого количества тепла значительно возрастает.

Аналогичные исследования были проведены нами для смеси Ауэра-Вельсбаха (99% окиси тория и 1% окиси церия), известной своими замечательными оптическими свойствами, но влияние активной атмосферы на спектр излучения этой смеси мы не обнаружили. Высокая каталитическая активность смеси (коэффициент рекомбинации  $\approx 0,9$ ) приводит только к более высокой температуре смеси в пламени.

Излучательная способность тонких сеток сильно отличается от излучательной способности более толстых стержней из этой смеси при одинаковой температуре. Этот эффект зависимости излучательной способности от размеров тела нашел хорошее объяснение применением к излучению частично прозрачных тел закона Бугера для поглощения света [11].

### Выводы

1. В работе изучена кандо- и, катодолюминесценция природной извести и окиси кальция, активированной марганцем. Благодаря большой ширине запрещенной зоны фосфор имеет высокую температуру гашения люминесценции и сравнительно мало чувствителен к отравляющим люминесценцию примесям. Показано, что радикало-рекомбинационный механизм возбуждения кандолюминесценции, основанный на представлениях электронной теории катализа на полупроводниках, может быть применен для объяснения кандолюминесценции фосфоров с широкими запрещенными зонами.

2. Установлено, что СаО и природная известь обладают высокой каталитической активностью, которая обуславливает хорошую кандолюминесценцию известковых люминофоров, а также является причиной особенностей теплового излучения извести в условиях пламен.

3. Обнаружен ранее неизвестный эффект при нагревании твердых тел в высокотемпературном пламени и сделана попытка качественного объяснения этого эффекта с точки зрения радикало-рекомбинационного механизма возбуждения.

4. В работе на примере извести показано, что в специальных условиях в пламени каталитически активное вещество может быть нагрето до температуры, заметно превышающей температуру пламени. Таким образом, природа «друммондова света», т. е. яркого свечения, возникающего при накаливании известковых цилиндров в пламени гремучего газа, связана не только с селективностью теплового излучения СаО, но и с каталитической активностью извести к радикало-рекомбинационным реакциям в условиях пламен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Соколов, И. С. Грозина, А. И. Горбань. Известия ТПИ, **95**, 253, 1958.
  2. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Опт. и спектр, **5**, 713, 1958.
  3. А. Гейдон. Спектроскопия и теория горения. ИЛ. М., 1950.
  4. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Опт. и спектр., **7**, 259, 1959.
  5. В. Н. Кондратьев. ЖФХ, **20**, 11, 1235, 1946.
  6. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Поверхностные свойства полупроводников. Изд. АН СССР, М., 179, 1962.
  7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник под редакцией В. Н. Кондратьева. Изд. АН СССР, М., 1962.
  8. K. M. Sancier, D. I. Schott and H. Wise. J. Chem. Phys., **42**, 4, 1233, 1964.
  9. П. А. Апанасевич, В. С. Айзенштадт. Таблицы распределения энергии фотонов в спектре равновесного излучения. Минск, Изд. АН БССР, 1961.
  10. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизмы окисления и горения водорода. Изд. АН СССР, М., 1949.
  11. М. Б. Кондратенко и В. А. Соколов. Изв. вузов, Физики, **11**, 95, 1967.
-