

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
В КРИСТАЛЛОФОСФОРЕ  $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$

16

*Б.С.Горобец, В.Т.Дубинчук, Л.М.Жамовский*

При изучении люминесценции в ионных кристаллах принципиальной задачей является выяснение структуры и положения в них центров свечения активатора. В большинстве работ исследуются одиночные центры — примесные ионы, замещающие катионы в регулярной решетке основы ( модель Зейтца [1]). Наряду с ними в целом ряде случаев предполагается возможность образования других типов активаторных центров, также играющих важную роль в люминесценции: ассоциации нескольких точечных центров [2], адсорбционные встройки комплексных соединений активатора с веществом основы [3,4], фаза активатора [5]. Для идентификации таких "неэлементарных" центров свечения недостаточно одних лишь оптических методов.

В настоящей работе обнаружен специфический "незейтцевский" тип центров свечения в кристалле  $\text{NaCl}$  с примесью 0,1 мол.%  $\text{EuCl}_2$  (в расплаве) и применен метод электронной микроскопии для выяснения особенностей их происхождения в основу. Кристаллы  $\text{NaCl} - \text{Eu}$  удобны для параллельного контроля в них методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) центров зейтцевского типа — одиночных ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . В образцах, закаленных быстрым охлаждением от 600 — 900° К преобладают именно эти центры, точнее,  $\text{Eu}^{2+}$  в ассоциации с катионной вакансией по оси (110) [6]. Им соответствует полоса люминесценции при 425 нм (электронные переходы  $4f^6 5d^8 P - 4f^7 8S_{7/2}$ ). При концентрации  $\text{Eu}^{2+}$  в решетке  $\text{NaCl}$  порядка 0,01% твердый раствор оказывается нестабиль-

ным. Хранение кристаллов (при  $300^{\circ}\text{K}$ ) приводит к тому, что за счет диффузии ионов  $\text{Eu}^{2+}$  возникают энергетически более выгодные ассоциации, состоящие из нескольких (двух-трех [2]) диполей "Eu<sup>2+</sup>-вакансия". Для них характерно свечение в области  $440 - 460 \text{ нм}$  [7]. Этот процесс достигает насыщения примерно через трое суток, не приводя к образованию заметных фазовых включений. Качественно новый тип центров люминесценции появляется в кристаллах лишь после их отжига с медленным (сутки) охлаждением от  $600 - 900^{\circ}\text{K}$ . Образцы мутнеют. Уменьшение концентрации  $\text{Eu}^{2+}$  в регулярной решетке фиксируется по ослаблению сигнала ЭПР, а также интенсивности полосы свечения при  $425 \text{ нм}$ . Одновременно в спектре люминесценции появляется полоса при  $400 - 410 \text{ нм}$  (рис. 1, Б), характерной особенностью которой является то, что в области комнатных температур она не возбуждается (температурное тушение). Спектр ее возбуждения (кривая Б') также резко отличается от спектра возбуждения точечных центров  $\text{Eu}^{2+}$ , характеризующихся во всех известных кристаллофосфорах двумя широкими ультрафиолетовыми полосами типа кривой А' (рис. 1).

Электронномикроскопическое исследование показало, что в таких отоженных кристаллах избыточная примесь активатора сегрегируется в виде частиц различной формы, размером обычно менее  $1 \text{ мк}$  ("микрофаза") декорирующих структурные дефекты<sup>1)</sup>. По границам разориентированных блоков такая микрофаза выделяется в форме дендритов (рис. 2, а) (см. вклейку), а также каплевидных частиц (рис. 2, б, в). Кроме того, встречаются своеобразные цепочки на расстоянии  $\sim 1 \text{ мк}$ , состоящие из "треугольников" ( $< 0,1 \text{ мк}$ ) со строго одинаковой ориентацией в каждой цепочке, причем треугольники двух соседних цепочек ориентированы либо одинаково, либо под углом  $180^{\circ}$  друг к другу (рис. 2, г). Вопрос о том, какой именно структурный тип дефектов здесь проявляется при декорировании, нуждается в специальном исследовании. Минимальный размер частиц микрофазы, который нам удалось наблюдать при изучении на просвет тонких слоев  $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$  (рис. 3, см. вклейку) составлял  $\sim 0,01 \text{ мк}$ .

От экстрагированных частиц микрофазы наблюдалась микродифракционная картина в виде правильной гексагональной сетки (рис. 2, б). Установлено, что вещество микрофазы имеет гексагональную сингонию

<sup>1)</sup> В контрольных чистых кристаллах  $\text{NaCl}$  не наблюдается ни подобных выделений, ни люминесценции.

с параметром  $a = 8,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Идентичная микродифракция многократно регистрировалась нами на частицах различной формы из разных участков отожженных кристаллов  $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$ . Других типов дифракции на выделениях микрофазы не наблюдалось. Отсюда следует, что микрофаза во всяком случае не тождественна включениям соли активатора  $\text{EuCl}_2$  (ромбическая сингония). Объемная плотность включений микрофазы в различных отожженных образцах коррелирует с интенсивностью низкотемпературной люминесценции при  $400 - 410 \text{ нм}$ . Таким образом, это свечение, как мы полагаем, обусловлено ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , входящими в комплексное соединение гексагональной сингонии, общая формула которого, вероятно, имеет вид  $\text{Na}_n \text{Eu}_m \text{Cl}_{2m+n}$ . Отметим, что молекулярные комплексы

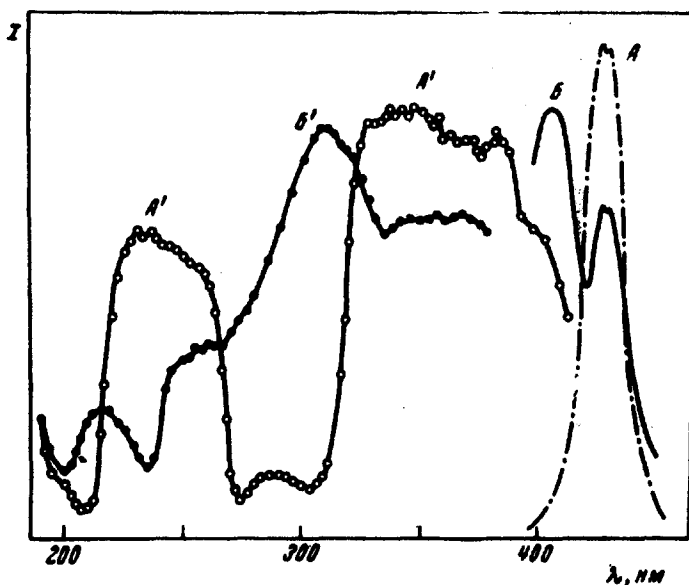


Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$  при  $77^\circ \text{K}$  и спектры возбуждения ( $A, B$ ) при  $90^\circ \text{K}$  полос свечения  $A$  и  $B$  соответственно

такого типа установлены рентгеноструктурным анализом в системе  $\text{NaCl} - \text{CdCl}_2$  [8], где они образуют соединение  $\text{Na}_6 \text{CdCl}_8$ , также имеющее гексагональную сингонию. Однако последняя система не относится к кристаллофосфорам, и вопрос о возникновении нового типа центров свечения, естественно, в [8] не ставился. Изучение  $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$  показывает, что в кристаллофосфорах способен возникать молекулярный тип центров во включениях комплексного соединения активатора и тогда

электронномикроскопический метод может способствовать его идентификации.

Всесоюзный  
научно-исследовательский институт  
минерального сырья

Поступила в редакцию  
21 мая 1969г.

### Литература

- [1] F.Seitz, J.Chem. Phys. 6, 454, 1938 .
  - [2] J.H.Crawford, Color Centers in Alkali Halides, p. 72, Int. Symp., Rome, 1968.
  - [3]. Н.И.Иванова, Л.И.Тарасова, А.П.Жуковский. Физика щелочногалоидных кристаллов (сб. статей), стр. 149, Рига, 1962.
  - [4] Л.М.Шамовский, Автореферат докт. дисс., Изд. "Наука", М., 1965.
  - [5] Р.И.Гиндина. Г.К.Вале. Тр. ИФА АН ЭстССР, 21, 30, 1962.
  - [6] W.Bron, M.Wagner, Phys. Rev., 145, 689, 1966.
  - [7] Б.С.Горобец, Л.М.Шамовский. Изв. АН СССР, сер. физ. , 33, 1001, 1969 .
  - [8] K.Suzuki, J.Phys. Soc. Jap., 16, 67, 1961.
-