

ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ НЕАКТИВИРУЮЩИХ КАТИОНОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФОРОВ KBr-Sn И NaBr-Sn

К. Кынев и В. Табакова

Внедрение двухвалентных неактивирующих катионов M^{2+} в фосфоры KBr-Sn и NaBr-Sn приводит к изменению спектров излучения и возбуждения, что должно быть обусловленным ассоциацией Sn^{2+} и M^{2+} или Sn^{2+} и катионных вакансий. Отсутствие аналогии и простых закономерностей у четырех изученных фосфоров KCl-Sn- M^{2+} , NaCl-Sn- M^{2+} , KBr-Sn- M^{2+} , NaBr-Sn- M^{2+} объясняется тем, что в зависимости от размеров и поляризационных характеристик ионов неактивирующей примеси и основного вещества может оказаться энергетически выгодным формирование различных по структуре ассоциированных центров.

Из работ [1, 2] известно, что спектральные характеристики люминесценции фосфоров KCl-Sn и NaCl-Sn зависят от свойств двухвалентных неактивирующих катионов. Целью настоящей работы является распространение этих исследований на активированные оловом бромиды калия и натрия, что позволит получить более полное представление о зависимости наблюдаемых явлений не только от природы неактивирующих примесей, но и основного вещества. Исследования были выполнены на монокристаллических образцах, как описано в [1, 2].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Фосфоры KBr-Sn- M^{2+} . Из рис. 1 видно, что двухвалентные неактивирующие катионы (M^{2+}) вызывают длинноволновое смещение и расширение спектральной кривой излучения. Наиболее сильное влияние оказывает Ca^{2+} (рис. 1, I и II), очень слабое Zn^{2+} и Cd^{2+} (рис. 1, III). В спектрах возбуждения наблюдается ослабление длинноволновых полос 305 и 317 нм и уменьшение ширины спектра в коротковолновой области при действии всех M^{2+} , кроме Ba^{2+} (рис. 2). Характерно, что у фосфора KBr-Sn- Ca^{2+} и в меньшей степени у KBr-Sn- Sr^{2+} наблюдается смещение полос возбуждения к большим длинам волн, достигающее для Ca^{2+} до 6—7 нм.

Описанные результаты дают основание заключить, что введение M^{2+} в KBr-Sn приводит, как у KCl-Sn и NaCl-Sn, к образованию центров-ассоциатов, в которых M^{2+} или сопровождающие их вакансии расположены рядом с Sn^{2+} . Увеличение полуширины и сильное смещение спектра люминесценции KBr-Sn- Ca^{2+} в длинноволновую сторону, а также ясно выраженное смещение полос возбуждения в том же направлении свидетельствуют в пользу того, что ассоциированные центры в этом фосфоре отличаются по структуре от центров в KCl-Sn- Ca^{2+} и аналогичны центрам в NaCl-Sn- Ca^{2+} . Это относится и к Sr^{2+} -содержащим фосфорам. Уменьшение смещения в ряду Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+} , вероятно, связано с уменьшением концентрации центров-ассоциатов, поскольку их образование становится энергетически невыгодным при возрастании ионного радиуса M^{2+} . Бли-

зость не только люминесцентных спектров (рис. 1, I), но и спектров возбуждения фосфоров KBr-Sn и KBr-Sn-Ba²⁺ (рис. 2, III), вероятно, обусловлена особо малой концентрацией Sn²⁺-M²⁺-центров в KBr-Sn-Ba²⁺. Однако незначительные изменения в спектрах люминесценции Zn²⁺-

и Cd²⁺-содержащих фосфоров не следует связывать с низкой степенью ассоциации ионов активатора и неактивирующей примеси, так как спектры возбуждения фосфоров KBr-Sn-Zn²⁺ и KBr-Sn-Cd²⁺ сильно отличаются от спектров KBr-Sn (рис. 3). Это дает основание предположить, что Sn²⁺ образуют с Zn²⁺ и Cd²⁺ ассоциаты другого типа, отличающиеся от ассоциатов с Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ числом и взаимным расположением участвующих в них ионов и вакансий. Можно допустить, что Zn²⁺ и Cd²⁺, обладающие сильным поляризующим действием, вы-

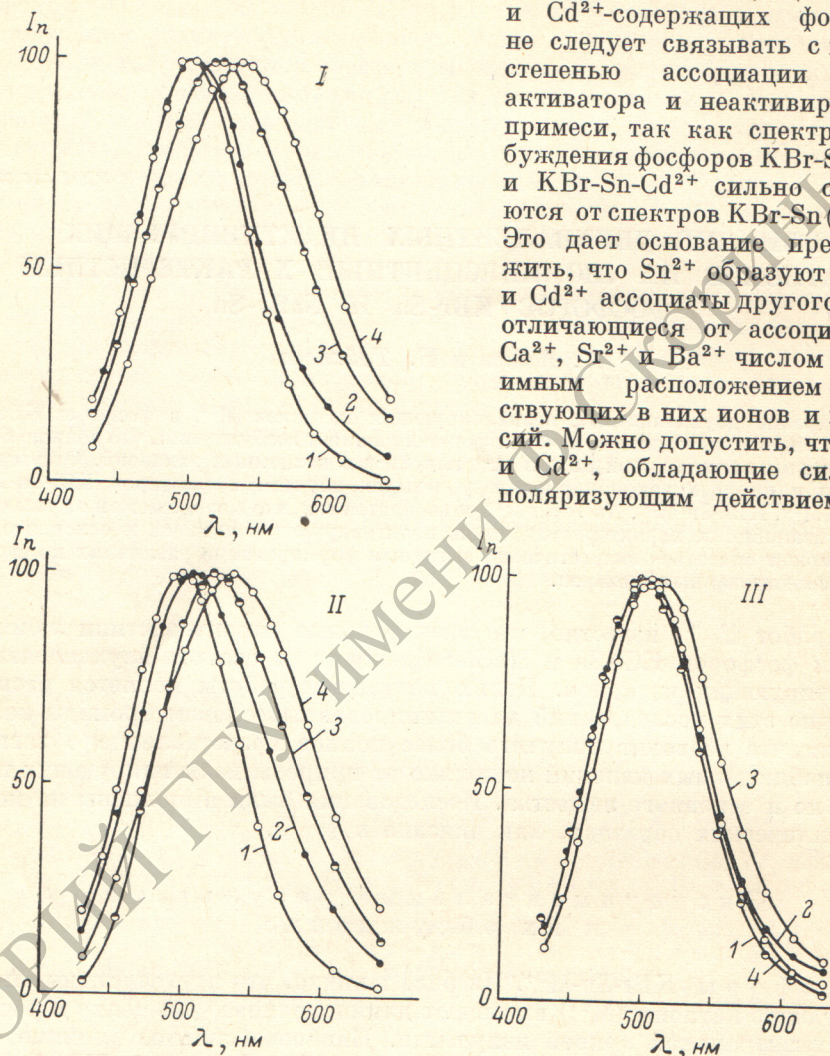


Рис. 1. Спектры излучения фосфоров KBr-Sn-M²⁺ (M²⁺=Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺).

- I: 1 — KBr-Sn (0.8·10⁻² ат. %),
2 — KBr-Sn (0.6·10⁻² ат. %) = Ba²⁺
(2.0·10⁻² ат. %),
3 — KBr-Sn (0.5·10⁻² ат. %) = Sr²⁺
(2.7·10⁻² ат. %),
4 — KBr-Sn (0.5·10⁻² ат. %) = Ca²⁺
(3.2·10⁻² ат. %);
II: 1 — KBr-Sn (0.8·10⁻² ат. %),
2 — KBr-Sn (0.9·10⁻² ат. %) = Ca²⁺
(0.7·10⁻² ат. %),
3 — KBr-Sn (0.7·10⁻² ат. %) = Ca²⁺
(1.8·10⁻² ат. %),
4 — KBr-Sn (0.5·10⁻² ат. %) = Ca²⁺
(3.2·10⁻² ат. %);
III: 1 — KBr-Sn (0.8·10⁻² ат. %),
2 — KBr-Sn (0.7·10⁻² ат. %) = Cd²⁺
(4.0·10⁻² ат. %),
3 — KBr-Sn (0.6·10⁻² ат. %) = Mg²⁺
(5.5·10⁻² ат. %),
4 — KBr-Sn (0.5·10⁻² ат. %) = Zn²⁺
(4.5·10⁻² ат. %).

зывают локальное сжатие решетки, компенсирующее расширение, обусловленное катионными вакансиями (V_k). Это явление может привести к ассоциации Zn²⁺ и Cd²⁺ с V_k при формировании люминесцентных центров.

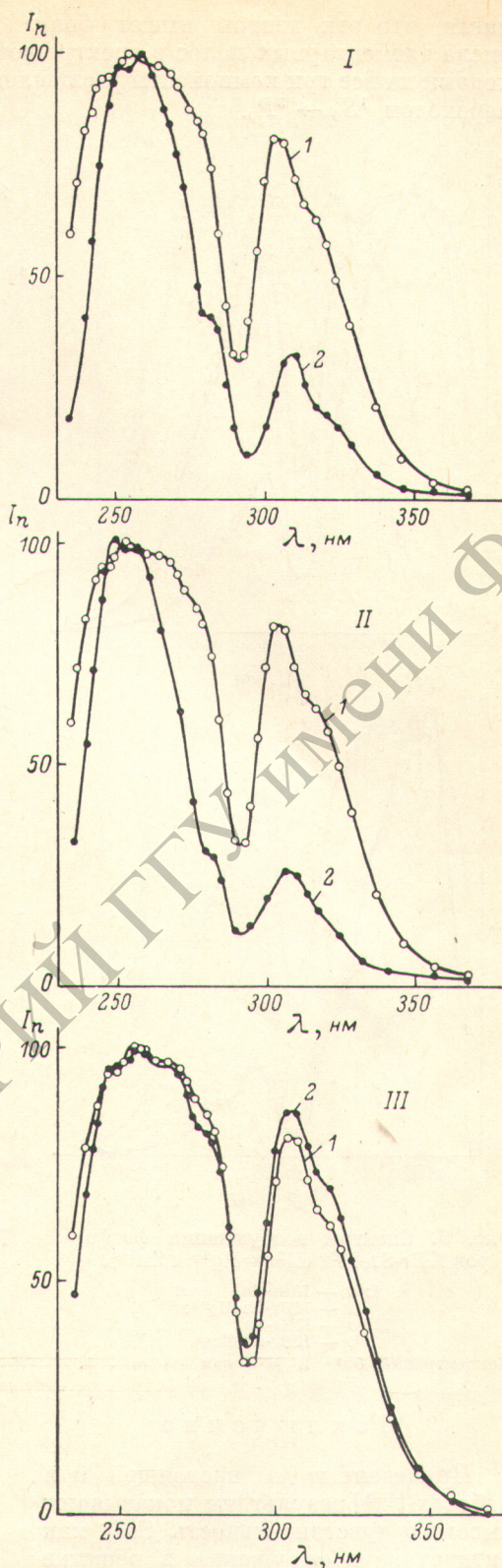
Фосфоры NaBr-Sn-M²⁺. Внедрение M²⁺ в NaBr-Sn, сравнительно слабо влияя на спектральное положение эмиссионной полосы 460 нм, приводит к появлению новой дополнительной полосы при 590—600 нм (рис. 4). Значительные изменения спектра излучения наблюдаются только

Рис. 2. Спектры возбуждения фосфоров KBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$).

I: 1 — KBr-Sn ,
2 — KBr-Sn-Ca^{2+} ($3.2 \cdot 10^{-2}$ ат. %);
II: 1 — KBr-Sn ,
2 — KBr-Sn-Sr^{2+} ;
III: 1 — KBr-Sn ,
2 — KBr-Sn-Ba^{2+} .
Концентрации Sn^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} как на рис. 1.

при внедрении Sr^{2+} (рис. 5, I). Они обусловлены наложением нескольких полос в области 500—600 нм. В спектрах возбуждения NaBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) наблюдаются изменения в соотношении интенсивностей отдельных полос, но их спектральное положение остается тем же, как у NaBr-Sn (рис. 6 и 7). Более существенные изменения в спектре возбуждения вызывают ионы Sr^{2+} (рис. 8, I). Здесь характерно появление новых полос при 345 и 295—300 нм и сильное нарастание интенсивности в области минимума при 297 нм. Измерение интенсивности испускания в определенных спектральных областях, выделенных с помощью интерференционных фильтров, показывает, что полосы 460 и 590 нм NaBr-Sn-Ca^{2+} хорошо возбуждаются во всех полосах поглощения, в то время как излучение NaBr-Sn-Sr^{2+} в области 550 нм эффективно возбуждается в полосах 345 и 295—310 нм и очень слабо в коротковолновых (рис. 8, II).

Слабая зависимость спектрального положения двух полос испускания, а также полос возбуждения от природы M^{2+} (кроме Ca^{2+} и Sr^{2+} при больших концентрациях) говорит в пользу образования сходных по структуре ассоциированных центров (II), в которых M^{2+} удалены от Sn^{2+} . Коротковолновая полоса люминесценции, вероятно, связана с переходом $^3P_1^{(1)} \rightarrow ^1S_0$ в неассоциированных центрах (I), идентичных с образующимися в отсутствие M^{2+} , а длинноволновая с этим же переходом в центрах (II). Усложнение спектров люминесценции и возбуждения NaBr-Sn-Sr^{2+} , вероятно, обусловлено существованием еще одного типа центров (III). По-



лагая, что эти центры имеют более низкую симметрию, увеличение числа элементарных полос в спектре возбуждения можно объяснить переходами на все три компоненты расщепленного термина 3P_1 , а полосу 345 нм — переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$.

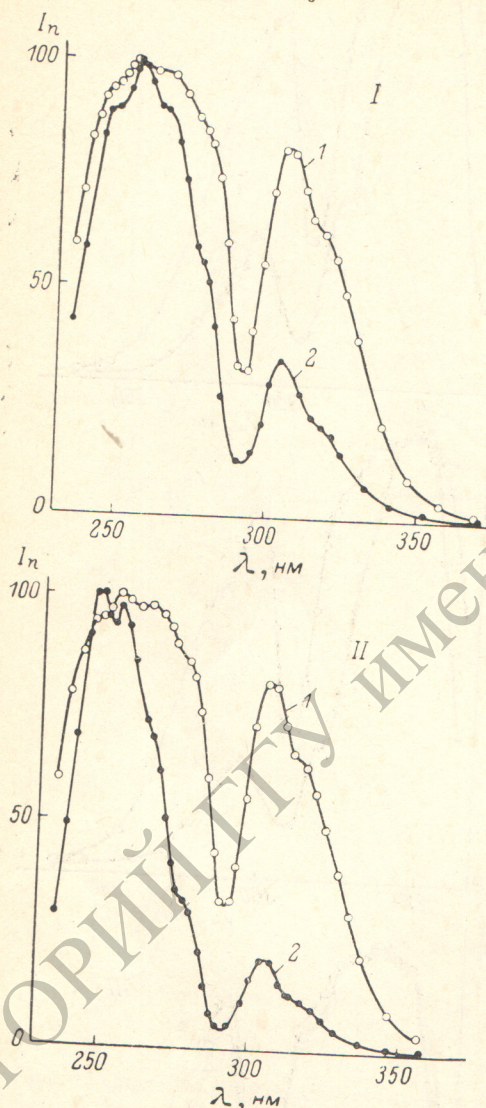


Рис. 3. Спектры возбуждения фосфоров KBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ и Zn^{2+}).

I: 1 — KBr-Sn ,
2 — KBr-Sn-Mg^{2+} ;
II: 1 — KBr-Sn ,
2 — KBr-Sn-Zn^{2+} .

Концентрация Sn^{2+} и M^{2+} как на рис. 1.

Заключение

Приведенные в настоящей и в работах [1-4] результаты показывают высокую чувствительность Sn^{2+} как активатора к окружению в решетке щелочно-галогидных фосфоров. Это позволяет существенно изменять спектры излучения и возбуждения путем введения не только анионных, но и двухвалентных катионных примесей. Обнаруженные изменения люминесцентных характеристик позволяют предположить образование ассо-

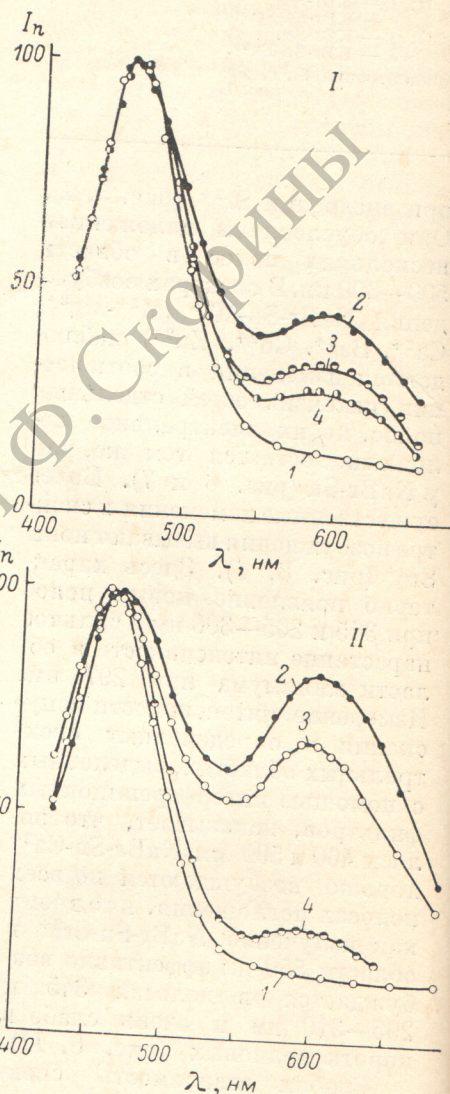


Рис. 4. Спектры излучения фосфоров NaBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}).

I: 1 — NaBr-Sn ($1.1 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
2 — NaBr-Sn ($1.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Mg^{2+} ($6.2 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
3 — NaBr-Sn ($1.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Zn^{2+} ($5.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
4 — NaBr-Sn ($1.1 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Cd^{2+} ($3.5 \cdot 10^{-2}$ ат. %);
II: 1 — NaBr-Sn ($1.1 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
2 — NaBr-Sn ($0.8 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Ca^{2+} ($3.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
3 — NaBr-Sn ($1.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Ca^{2+} ($2.3 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
4 — NaBr-Sn ($1.1 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Ba^{2+} ($2.5 \cdot 10^{-2}$ ат. %).

цированных центров типа «активатор — катионная примесь — катионная вакансия» с общей формулой $\text{Sn}^{2+}\text{X}_6^{-}\text{M}^{2+}_{12-m-n}(\text{V}_{k/n})\text{M}^{2+}_m$ (M^{2+} и X^{-} — ионы основного вещества). Элементарные соображения показывают, что при концентрации двухвалентного примесного иона 10^{-1} мол. % только $\sim 1\%$ ионов

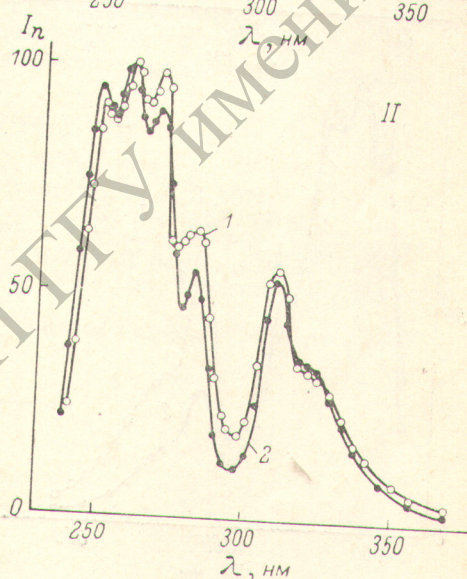
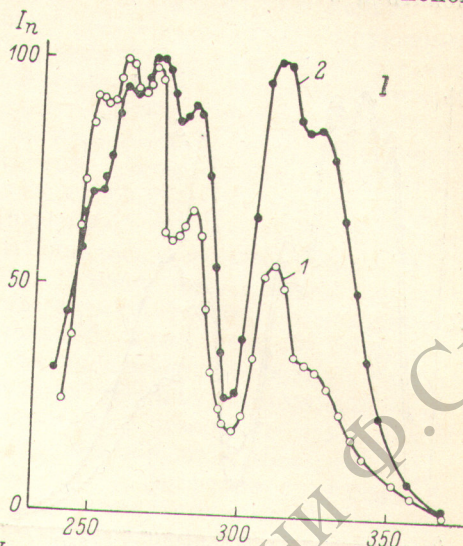
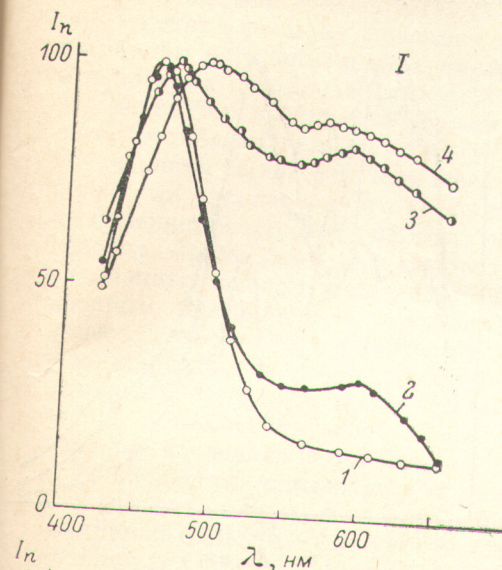


Рис. 5. Спектры излучения (I) и возбуждения (II) фосфора NaBr-Sn-Sr^{2+} .

I: 1 — NaBr-Sn ($1.1 \cdot 10^{-2}$ ат. %);
2 — NaBr-Sn ($1.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Sr^{2+}
($0.4 \cdot 10^{-2}$ ат. %);

II: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Sr^{2+} .

Концентрации Sn^{2+} и Sr^{2+} указаны к I — 1, 2;
3 — NaBr-Sn ($0.9 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Sr^{2+}
($3.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
4 — NaBr-Sn ($0.7 \cdot 10^{-2}$ ат. %) = Sr^{2+}
($0.4 \cdot 10^{-2}$ ат. %).

Рис. 6. Спектры возбуждения фосфоров NaBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ и Ba^{2+})

I: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Ca^{2+} ;

II: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Ba^{2+} .

Концентрации Sn^{2+} и M^{2+} как на рис. 4,
II — 1, 2, 4.

олова имел бы первыми катионными соседями M^{2+} , если бы вероятность внедрения Sn^{2+} рядом с катионами основного вещества. Это, какие наблюдаются на опыте.

Из сопоставления наших экспериментальных результатов видно, что характер влияния M^{2+} не одинаков для четырех изученных фосфоров — KCl-Sn , NaCl-Sn , KBr-Sn , NaBr-Sn . Существуют различия в направлении

смещения полос излучения, в появлении новых полос люминесценции и возбуждения в перераспределении интенсивностей в спектрах, в изменении полуширины полос. Причины отсутствия общих закономерностей нужно искать в возможности формирования ассоциированных центров различ-

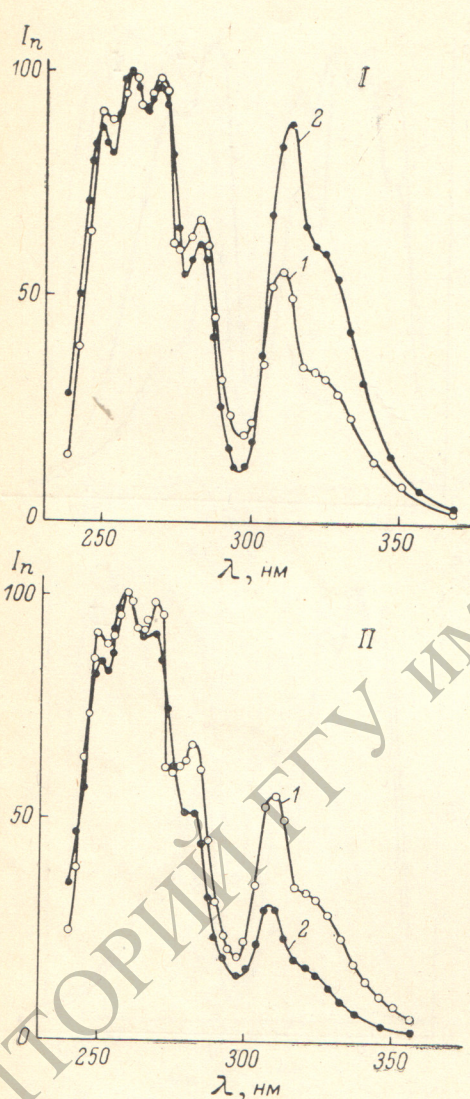


Рис. 7. Спектры возбуждения фосфоров NaBr-Sn-M^{2+} ($\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}$ и Cd^{2+}).

I: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Cd^{2+} ;
II: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Mg^{2+} .

Концентрации Sn^{2+} и M^{2+} как на рис. 4.

ного типа при варьировании основы фосфора, с одной стороны, и введенной неактивирующей примеси, с другой. В зависимости от размеров и поляризационных характеристик ионов основного вещества и неактивирующей примеси можно ожидать изменения не только энергии образования теоретически допустимых типов ассоциированных центров (число которых должно быть значительным из-за участия в них Sn^{2+} , M^{2+} и V_k), но и относительной ее величины для этих центров. Это могло бы привести к переходу от одного типа ассоциата к другому, энергетически более

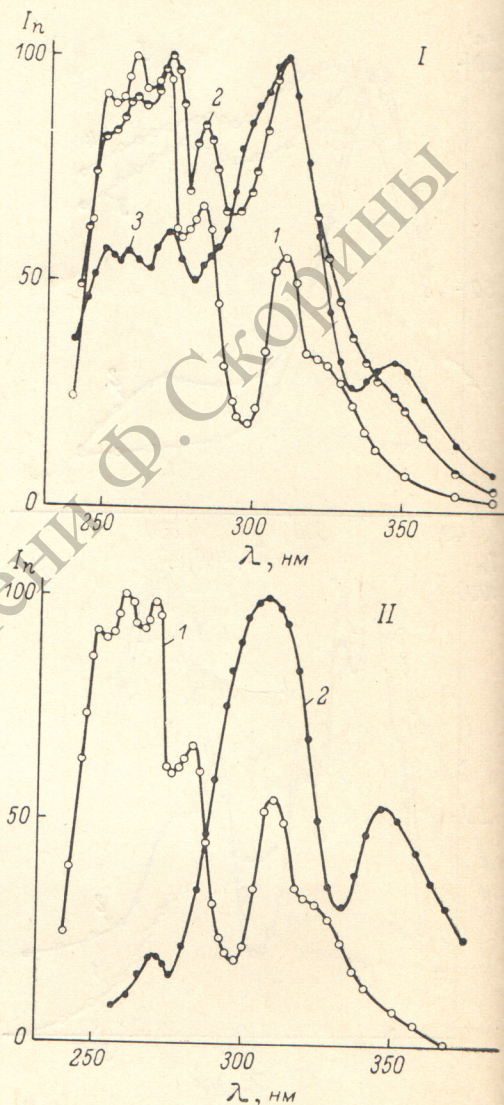


Рис. 8. Спектры возбуждения фосфора NaBr-Sn-Sr^{2+} .

I: 1 — NaBr-Sn ,
2 — NaBr-Sn-Sr^{2+} ,
3 — NaBr-Sn-Sr^{2+} .

Концентрации Sn^{2+} и Sr^{2+} как на рис. 5, I — 3, 4;

II: NaBr-Sn-Sr^{2+} ($4.0 \cdot 10^{-2}$ ат. %),
1 — без фильтра,
2 — с интерференционным фильтром 1F550.

выгодному. В таком случае становятся понятными наблюдаемые резкие перемены в характере влияния примесного иона, если достигается определенная критическая величина его поляризующего действия и его размера или изменяется основа фосфора.

Данная выше интерпретация основывается на предположении, что Sn^{2+} входят в решетку щелочных галоидов совместно с компенсирующими их заряды катионными вакансиями. Результаты описанных исследований и некоторых специально проведенных опытов не дают основания считать, что активатор внедряется другим образом в решетку при формировании люминесцентных центров. Так, у KCl-Sn компенсация заряда Sn^{2+} ионом O^{2-} кажется маловероятной, поскольку при активировании в результате обработки расплавленного хлорида сухим хлорводородом люминесценция не изменяется. Против гипотезы об образовании центров на дислокациях говорят, кроме известных литературных данных, о люминесценции активированных оловом вискером [5], также и наши наблюдения, согласно которым интенсивность люминесценции активированных поликристаллических образцов, с плотностью дислокаций значительно большей, чем у монокристаллов, мало отличается от интенсивности последних. Высказанное в [6] предположение об образовании двойных галогенидов активатора и неактивирующей примеси надо также отвергнуть по крайней мере для изученных нами монокристаллических образцов. Исходя из этого предположения, следовало бы ожидать, что у фосфоров с различным катионным составом основы и с одной и той же неактивирующей примесью (например KCl-Sn-Ca^{2+} и NaCl-Sn-Ca^{2+}) будет образовываться один и тот же двойной галогенид. В таком случае спектры обоих фосфоров были бы одинаковыми, что не соответствует нашим экспериментальным данным.

Литература

- [1] К. Купев, В. Табакова. Докл. БАН, 1974.
- [2] К. Купев, В. Табакова. Опт. и спектр., 37, в. 3, 1974.
- [3] К. Купев, В. Табакова. Докл. БАН, 23, 1259, 1970.
- [4] К. Купев, В. Табакова. J. Phys. C: Solid. St. Phys., 4, 1069, 1971.
- [5] Р. И. Гиндина, Г. К. Вале. Тр. ИФА АН ЭстССР, 21, 30, 1962.
- [6] Н. И. Иванова, А. П. Жуковский. Опт. и спектр., 12, 114, 1962.

Поступило в Редакцию 16 сентября 1971 г.