

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЬЮ МЕДИ

А. Б. Гольденберг и Лай Ким Тьен

Исследование некоторых спектральных характеристик неокрашенных и аддитивно окрашенных кристаллов KCl с различным содержанием как примеси CuCl, так и смешанной примеси (CuCl, KOH) показывает, что примесь (OH<sup>-</sup>) отравляет активаторные центры меди. Однако часть анионной и катионной примеси все же сохраняется в пространственно разделенных участках кристалла и способствует образованию квазиметаллических центров калия, как это ранее уже наблюдалось для аддитивно окрашенных кристаллов с примесью AgCl, KOH.

В работах [1-3] была показана роль серебряных центров в образовании квазиметаллических центров (КМЦ) калия. Выяснилось, что серебряные центры, захватывая электроны, образующиеся при аддитивном окрашивании кристаллов KCl со смешанной примесью (AgCl, KOH), препятствуют превращению КМЦ в коллоидные частицы. Поэтому в спектрах поглощения таких кристаллов обнаруживаются полосы при 630, 650, 680 и 700 нм, отнесенные нами к КМЦ калия.

Поскольку электронная конфигурация меди аналогична электронной конфигурации серебра, можно было ожидать, что одновалентные катионы меди в некоторых случаях будут вести себя аналогично катионам серебра. В связи с этим были исследованы некоторые спектральные характеристики неокрашенных и аддитивно окрашенных кристаллов KCl с различным содержанием как примеси CuCl, так и смешанной примеси (CuCl, KOH), введенных в расплав.

На рис. 1 показаны спектральные кривые поглощения неокрашенных кристаллов с примесью CuCl. Как видно из этого рисунка, поглощение характеризуется широкой полосой. При содержании в расплаве 0.2 мол. % CuCl максимум этой полосы находится около 260 нм (кривая 1). Увеличение содержания CuCl до 0.5 мол. %, усиливая общую интенсивность поглощения, несколько сглаживает максимум при 260 нм и приводит к появлению добавочного максимума при 270 нм. При 1 мол. % CuCl уже проявляется преимущественно максимум при 270 нм (кривая 2).

Количество введенной примеси сказывается и на интенсивности люминесценции кристаллов, поглощение которых показано на рис. 1. Наиболее интенсивное свечение (при возбуждении  $\lambda=265$  нм) с максимумом при 395 нм обладают кристаллы, в спектрах поглощения которых имеется полоса с максимумом при 260 нм, т. е. кристаллы с примесью 0.2 мол. % CuCl (кривые 1, 1'). Для остальных кристаллов интенсивность люминесценции находится в прямой зависимости от интенсивности этого максимума (кривые 2, 2').

Закалка кристаллов от 400 и 600° С повышает интенсивность максимума при 260 нм и соответствующим образом увеличивает интенсивность люминесценции. Хранение в темноте закаленных кристаллов приводит к усилению полосы при 270 нм и к снижению интенсивности люминесценции. По-видимому, центры меди, обуславливающие максимум при 260 нм, неустойчивы и разрушаются в процессе темного хранения. Наши данные хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [4, 5].

На рис. 1 представлен также спектр поглощения кристалла KCl со смешанной примесью (CuCl, KOH). Оказалось, что если содержание введенной в расплав примеси KOH превышает содержание примеси CuCl, полосы поглощения, связанные с центрами меди, исчезают (кривая 3), кристалл не люминесцирует и закалка от 400 и 600° С не оказывает на них суще-

ственного влияния. Как только количество  $\text{CuCl}$  становится равным или превышает количество  $\text{KOH}$ , в спектрах поглощения появляется пик при 270 нм и очень слабый пик при 260 нм. После температурной обработки пик при 260 нм усиливается и наблюдается интенсивная люминесценция.

Полученные результаты дают основание считать, что анионная примесь ( $\text{OH}^-$ ) отравляет активаторные центры меди, образуя в процессе роста кристаллов температурно устойчивые комплексы, поглощающие за пределами исследуемой нами области спектра. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее в кристаллах  $\text{KCl}$  с примесью  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KOH}$  [3].

Для изучения роли ионов меди в процессе образования КМЦ, кристаллы со смешанными примесями ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{KOH}$ ) окрашивались в бомбе в парах металлического калия при  $620^\circ\text{C}$  в течение 3.5 час. и быстро охлаждались вместе с бомбой в воде. Окрашенные кристаллы раскалывались на пластинки, расположенные последовательно от поверхности внутрь кристалла.

Измерения спектров поглощения показали, что кристаллы окрашиваются неравномерно. В их внутренних слоях наблюдаются хорошо известные  $F$ - и  $M$ -полосы; в слоях же, более близко прилегающих к поверхности, появляются полосы, аналогичные тем, которые наблюдались в кристаллах с примесью серебра [1]. Однако в рассматриваемом случае положение максимума этих полос находится в зависимости от соотношения, в котором вводятся в расплав примеси. Так, в кристаллах  $\text{KCl}+0.2$  мол. %  $\text{CuCl}+0.5$  мол. %  $\text{KOH}$  (рис. 2, кривая 1) максимум полосы поглощения лежит около 740 нм и имеется еще достаточно интенсивная  $F$ -полоса; в  $\text{KCl}+0.2$  мол. %  $\text{CuCl}+0.2$  мол. %  $\text{KOH}$  основная полоса поглощения имеет максимум при 700 нм (кривая 2), в кристаллах  $\text{KCl}+0.2$  мол. %  $\text{CuCl}+0.1$  мол. %  $\text{KOH}$  уже преобладает только одна полоса с максимумом при 670 нм (кривая 3) и, наконец, в  $\text{KCl}+0.5$  мол. %  $\text{CuCl}+0.2$  мол. %  $\text{KOH}$  — самая коротковолновая полоса при 640 нм (кривая 4). Если же полностью исключить примесь  $\text{KOH}$ , то в поглощении наблюдается главным образом  $F$ -полоса (кривая 5). Во всех исследованных кристаллах в ультрафиолетовой области спектра не обнаруживаются полосы поглощения, которые можно было бы приписать центрам меди. По-видимому, этим объясняется и тот факт, что аддитивно окрашенные кристаллы с примесью меди теряют способность люминесцировать.

В работе [6] имеется указание на то, что при аддитивном окрашивании щелочногалогидных кристаллов, легированных одновалентной медью, ионные полосы исчезают, атомарные центры не образуются, а образуются коллоидные центры меди, максимум поглощения которых для  $\text{KCl}$  по своему спектральному положению совпадает с максимумом поглощения  $F$ -центров. Возможно, что и в наших опытах создаются коллоидные центры меди, однако их концентрация настолько мала, что соответствующую полосу трудно выделить на крутых склонах более длинноволновых и интенсивных полос.

Анализ результатов, полученных для аддитивно окрашенных кристаллов со смешанными примесями, подтверждает наше предположение об отравлении активаторных центров меди ионами  $\text{OH}^-$ . Эти же данные ука-

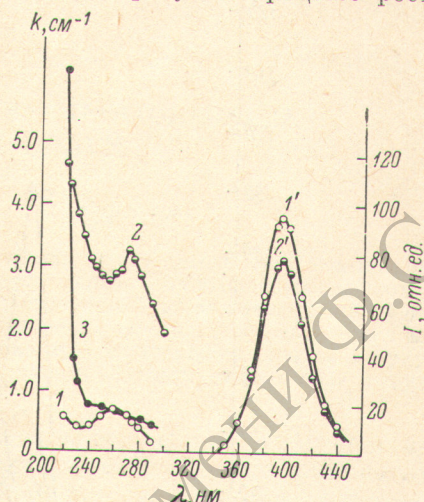


Рис. 1. Спектральное поглощение (1, 2, 3) и люминесценция (1', 2') неокрашенных кристаллов.

1, 1' —  $\text{KCl}+0.2$  мол. %  $\text{CuCl}$ , 2, 2' —  $\text{KCl}+1.0$  мол. %  $\text{CuCl}$ , 3 —  $\text{KCl}+0.2$  мол. %  $\text{CuCl}+0.5$  мол. %  $\text{KOH}$ .

зывают на то, что часть анионной и катионной примесей все же сохраняется в пространственно разделенных участках кристалла. При этом центры меди захватывая электроны, образующиеся при окрашивании, препятствуют

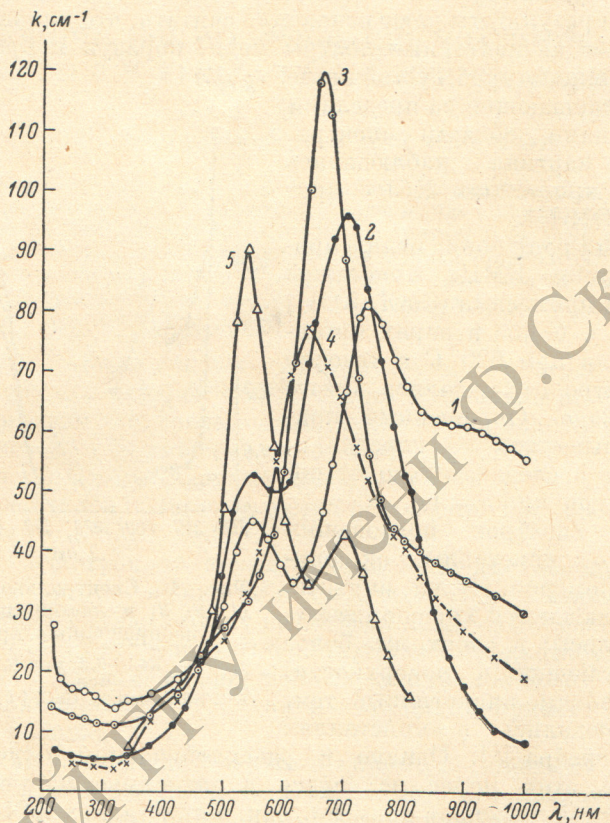


Рис. 2. Спектральное поглощение аддитивно окрашенных кристаллов со смешанными примесями.

1 —  $\text{KCl} + 0.2$  мол. %  $\text{CuCl} + 0.5$  мол. %  $\text{KOH}$ , 2 —  $\text{KCl} + 0.2$  мол. %  $\text{CuCl} + 0.2$  мол. %  $\text{KOH}$ , 3 —  $\text{KCl} + 0.2$  мол. %  $\text{CuCl} + 0.1$  мол. %  $\text{KOH}$ , 4 —  $\text{KCl} + 0.5$  мол. %  $\text{CuCl} + 0.2$  мол. %  $\text{KOH}$ , 5 —  $\text{KCl} + 0.2$  мол. %  $\text{CuCl}$ .

росту и стабилизации квазиметаллических центров калия, т. е. ведут себя в этом смысле аналогично центрам серебра.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Е. Глауберману за неизменный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

#### Литература

- [1] А. Е. Глауберман, Лай Ким Тьен, А. Б. Гольденберг, С. И. Голуб. ФТТ, 10, 2816, 1968.
- [2] А. Е. Глауберман, Лай Ким Тьен, А. Б. Гольденберг, С. И. Голуб. ФТТ, 10, 3756, 1968.
- [3] А. Е. Глауберман, Лай Ким Тьен, А. Б. Гольденберг, С. И. Голуб. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 5, 1969.
- [4] М. Л. Кац. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалогидных соединений. Изд. Саратов. унив., 1960.
- [5] К. Е. Гюнсбург, Л. И. Голубенцева, М. Л. Кац. Опт. и спектр., 21, 2, 1966.
- [6] E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen. Phys. Stat. Solidi, 10, 709, 1965.

Поступило в Редакцию 25 июня 1969 г.