

по-видимому, с тем, что понижение температуры измельчения благоприятствует накоплению в кристалле дефектов, способствующих образованию эксимеров.

Замедленная флуоресценция нафталина ($\tau \approx 0.1$ сек.), измельченного при 77° К, обусловлена триплет-триплетной аннигиляцией, так как ее интенсивность пропорциональна квадрату интенсивности достаточно слабого возбуждающего потока. Единственная в ее спектре (рис. 1, кривая 1) широкая, бесструктурная полоса ($\lambda_{\max} = 442$ нм) исчезает при отжиге одновременно с полосой обычной эксимерной флуоресценции, и, по-видимому, принадлежит замедленной эксимерной флуоресценции. Однако ее максимум сдвинут на 26 нм в красную сторону относительно максимума полосы обычной эксимерной флуоресценции.²

Отжиг ($T = 192^\circ$ К) в течение 10 мин. нафталина, измельченного при 77° К, приводит к деформации полосы обычной эксимерной флуоресценции и увеличению интенсивности мономерной флуоресценции в 2.5 раза (рис. 1, кривая 4). Полоса эксимерной флуоресценции нафталина, измельченного при 192° К (рис. 1, кривая 3), также отличается по форме от полосы, представленной кривой 2 на рис. 1. Эти различия в форме полос указывают на то, что дефекты, способствующие образованию эксимеров, могут быть неоднотипными и обладать, в частности, различной устойчивостью к отжигу. Существованием разных типов дефектов, способствующих образованию эксимеров, возможно, и объясняется вышеупомянутое различие в положении максимумов полос обычной и замедленной флуоресценции.

Литература

- [1] P. F. Jones, M. Nicol. J. Chem. Phys., 48, 5440, 1968.
- [2] R. Schnaithman, H. C. Wolf. Z. Naturforsch., 20a, 76, 1965.
- [3] J. B. Birks. Prog. React. Kinet., 5, 181, 1970.
- [4] R. A. Beardslee, H. W. Offen. J. Chem. Phys., 55, 3516, 1971.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

УДК 548.1+537.9

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ NaF-Eu³⁺

Г. Д. Потапенко и В. Ф. Писаренко

В предыдущей работе сообщалось [1] о люминесценции монокристаллов NaF-Eu, выращенных в инертной атмосфере. Спектр этой люминесценции состоит из трех широких полос с максимумами у 460, 540 и 720 нм. Хотя природа центров, ответственных за это излучение, не выяснена, несомненно, в состав их входят ионы европия, величина заряда которых меньше +3.

В [2, 3] сообщалось, что восстановление трехвалентных ионов редкоземельных элементов (TR³⁺) в щелочно-галлоидных кристаллах имеет место только для центров с неюкальной компенсацией избыточного заряда.

При выращивании монокристаллов NaF-TR³⁺ на воздухе часть центров с TR³⁺ имеет неполную компенсацию заряда [4, 5]. Поэтому казалось интересным проверить возможность восстановления TR³⁺ рентгеновскими лучами.

Монокристаллы NaF-Eu³⁺, выращенные на воздухе, как описано в [4], облучались рентгеновскими лучами в течение 1 ÷ 4 час. (БСВ-4, U=50 кв, J=8.5 ма). После облучения интенсивность люминесценции существенно уменьшается. Судя по спектрам поглощения и люминесценции, в таких кристаллах появляются F-, R- и M-центры, а по данным ЭПР, кислородные молекулярные ионы O₂. Последующий за рентгенизацией прогрев образцов при 550 ÷ 600° К в течение 15—20 мин. разрушает центры окраски, а в спектре люминесценции таких образцов возникают новые полосы: А — с максимумом 460 нм (интенсивная при 300 и 77° К), В — 540 нм и С — 720 нм (очень слабые при 300° К и очень интенсивные при 77° К), как это видно из рис. 1. Линии в области 530 ÷ 700 нм в этом спектре принадлежат Eu³⁺. В спектре поглощения терпированных кристаллов имеется слабая полоса с максимумом у 338 нм. Из рис. 2 видно, что спектр возбуждения при 77° К для люминесценции в А-полосе состоит из двух полос: I — с $\lambda_{\max} = 310$ нм и асимметричной полосы II в области 330 ÷ 400 нм. Полосы В и С возбуждаются только в полосе II, которая совпадает с полосой поглощения Eu²⁺ в NaF. Спектры возбуждения, поглощения и люминесценции кристаллов, о которых идет речь, подобны соответствующим спектрам кристаллов NaF-Eu, выращенных в инертной атмосфере [1].

² Аналогичный сдвиг наблюдался у подвергавшихся всестороннему сжатию при 77° К монокристаллов нафталина [4].

Наблюдавшиеся факты можно объяснить следующим образом. Во время рентгенизации образцов под действием излучения комплексы $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, обнаруживаемые в исходном состоянии по полосе переноса заряда $\lambda_{\text{max}}=305 \text{ нм}$ [6], разрушаются, при этом образуются недокомпенсированные центры Eu^{3+} , молекулярные ионы O_2^- и центры окраски [7, 8]. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности люминесценции Eu^{3+} , спектры поглощения и ЭПР. Прогрев при $550 \div 600^\circ \text{K}$ разрушает центры окраски, освобождая электроны, часть которых восстанавливает Eu^{3+} до Eu^{2+} . При

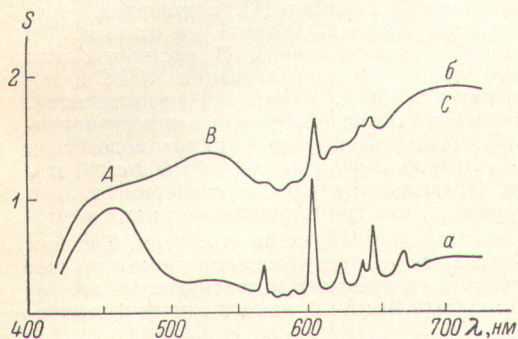


Рис. 1. Спектры люминесценции облученных, а затем прогретых при $550 \div 600^\circ \text{K}$ монокристаллов NaF-Eu^{3+} .

a — 300, *b* — 77°K .

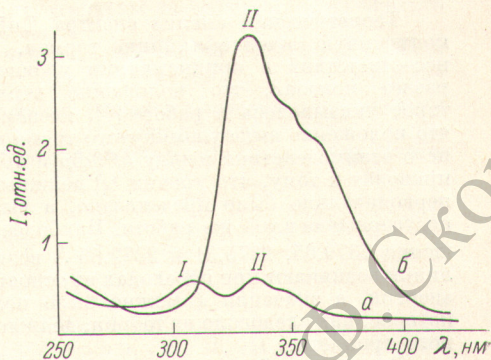


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции облученных и прогретых при $550-600^\circ \text{K}$ монокристаллов NaF-Eu^{3+} .

a — для полосы 460 нм (*A*), *b* — для полос *B* и *C*.

этом возникают центры Eu^{2+} *I* и *II* типов и *P*-центры [9, 10, 11]. Свечение *P*-центров состоит из части полосы *A* и полос *B* и *C* и сенсibilизируется *I* типом центров Eu^{2+} . Остальное излучение в *A*-полосе принадлежит центрам Eu^{2+} типа *II* [9, 10].

Если учесть [1], что длительный отжиг (при $\sim 600^\circ \text{K}$) кристаллов, выращенных в инертной атмосфере, приводит к образованию в них коллоидальных частиц, то можно предположить, что *P*-центры представляют собой ассоциаты ионов Eu^{2+} и катионных вакансий.

Eu^{2+} - и *P*-центры в рентгенизованных кристаллах термически неустойчивы, отжиг образцов при $850 \div 900^\circ \text{K}$ на воздухе восстанавливает исходное состояние.

Авторы благодарны А. Д. Прохорову и Г. А. Цинцадзе за исследование спектров ЭПР.

Литература

- [1] Г. Д. Потапенко, В. Ф. Писаренко. *Опт. и спектр.*, 32, 208, 1972.
- [2] С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Сб. «Монокристаллы, люминофоры и сцинтилляторы», 52. Харьков, 1967.
- [3] Е. В. Щербина, Б. С. Скоробогатов. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 172. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко. Сб. «Некоторые вопросы математики и физики», 72. КГПИ, Краснодар, 1969.
- [5] Г. Д. Потапенко, В. Ф. Писаренко. *ФТТ*, 14, 1361, 1972.
- [6] Г. Б. Бокий, Л. С. Гайгерова, О. Д. Дудник. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 33, 1048, 1969.
- [7] M. L. Meistrich. *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 111, 1968.
- [8] F. Fischer, H. Gründig, R. Hilsch. *Z. Phys.*, 189, 79, 1966.
- [9] И. А. Парфианович, Н. С. Ивахненко, Е. И. Шуралева. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 30, 1461, 1966.
- [10] В. С. Горобец, Л. М. Шамовский. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 33, 1001, 1969.

Поступило в Редакцию 23 марта 1972 г.