

УДК 535.376

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

© 2002 М. А. Ефимова, В. Г. Клюев, О. В. Овчинников, Б. Б. Бондаренко

Воронежский государственный университет

Разработка комплексного люминесцентного метода позволила провести исследования люминесценции CuCl при различных температурах для сравнения с AgCl в плане протекания начальной стадии фотохимических процессов на поверхности этих микрокристаллов с заведомо разной светочувствительностью. Показано влияние экспонирования при комнатной температуре на интенсивность стационарной люминесценции. Отмечено влияние на параметры люминесценции изменений, происходящих с образцами в течение определенного времени хранения. Отличие изменившихся микрокристаллов CuCl от исходных проявляется в другой температурной зависимости люминесценции и в разном фотохимическом воздействии УФ-света при комнатных температурах. Предполагается, что со временем хранения в микрокристаллах CuCl образуются другие центры люминесценции, число которых растёт с повышением температуры, и в присутствии фотолитической меди эти центры образуются быстрее.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время природа фотохимических процессов (ФХП) протекающих на поверхности кристаллов, в том числе и галогенидов серебра, в достаточной степени не изучены. Отсутствуют общепринятые представления о механизме ФХП, неясны причины исключительной светочувствительности галогенидов серебра.

Поверхность микрокристаллов (МК) AgHal играет в фотографическом процессе важную роль. В большей части работ, посвященных исследованию природы светочувствительности МК, фактически изучаются их поверхностные свойства. Хлористая медь, в отличие от хлористого серебра, например, не столь светочувствительный материал. Поэтому изучение фотостимулированных процессов, происходящих на поверхности МК CuCl , и сравнение с аналогичными процессами на поверхности МК AgCl может пролить свет на природу фотографической чувствительности AgHal .

Кроме того, CuCl сам по себе является интересным материалом, подвергающимся в настоящее время пристальному изучению с точки зрения его использования в опто-электронных приемниках, например, в виде наноструктур, внедренных в кристаллы NaCl .

В работах [1, 2] найдено много полос люминесценции пленок, монокристаллов и микрокристаллов CuCl в области 380—600 нм при

разных температурах, в особенности при 80 К. При этом отмечается изменение областей свечения в одних и тех же образцах с течением времени измерения, а также зависимость положения полос люминесценции от способа приготовления образцов.

МЕТОДИКА

Поверхностные состояния обычным физическим методом исследуются с большим трудом. Разработка комплексного люминесцентного метода позволила провести исследование начальной стадии ФХП на поверхности AgHal и других ионно-ковалентных кристаллов [3, 4]. Этот метод имеет определенные перспективы и в плане исследования МК CuCl .

Фотостимулированная вспышка люминесценции (ФСВЛ) МК CuCl в полосе люминесценции 480 нм при 77 К впервые была обнаружена авторами работы [5], ими же был разработан метод ФСВЛ для изучения глубоких электронных состояний в CuCl . Подтверждено наличие в хлористой меди глубоких ловушек электронов. Однако время жизни электронов на этих ловушках гораздо меньше по сравнению с аналогичным временем для AgCl , что связано с высокой подвижностью дырок, а это в свою очередь объясняет различие в светочувствительности МК CuCl и МК AgCl .

Дальнейшее развитие методов фотолюминесценции для изучения физико-химических

процессов на поверхности МК CuCl получили в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе МК CuCl получали способом, описанным в [6], с использованием специального метода промывки и сушки. В данном случае образцы CuCl получают чистыми от примесей (ч.д.а.).

Образцы помещались в специальный герметичный держатель для предотвращения окисления (соединение CuCl весьма нестабильно в присутствии паров воды). Хранились микрокристаллы в темноте в герметичном эксикаторе в присутствии гигроскопичного вещества. Держатель с МК CuCl помещали в вакуумную камеру с устройством для измерения температуры в диапазоне 77—300 К.

Измерение интенсивности стационарной фотолюминесценции проводилось с помощью установки для исследования спектров люминесценции в области от 400 до 850 нм с УФ-возбуждением от ртутной лампы (365 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции МК CuCl при 77, 100, 130 и 160 К. Наблюдается широкая полоса с максимумом при

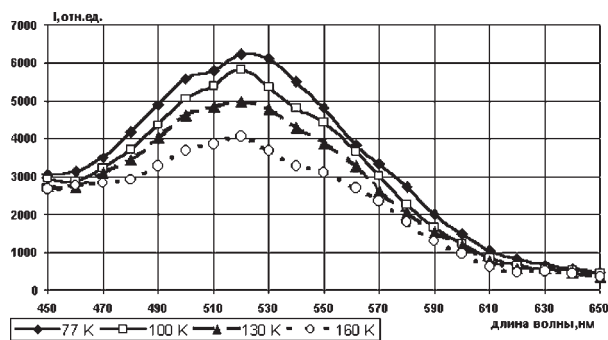


Рис. 1. Спектры люминесценции CuCl при разных температурах

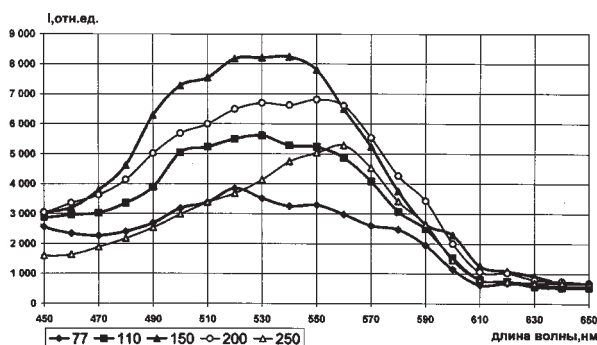


Рис. 3. Спектры люминесценции Cu(OH)Cl при разных температурах

520 нм. При увеличении температуры наблюдается уменьшение интенсивности данной полосы.

На рис. 2 показано влияние экспонирования (воздействия УФ-света при 300 К) на интенсивность стационарной люминесценции. Характер влияния УФ-засветки на интенсивность полосы 520 нм (уменьшение) для спектров, измеренных при различных температурах аналогичен.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследований сублимированных в вакууме пленок CuCl, полученных из порошка, приготовленного тем же методом, что и наши МК. Согласно [1] свечение галлоидных солей меди обеспечивается наличием стехиометрически избыточной меди. Наши результаты еще раз это подтверждают, так как небольшая интенсивность люминесценции наших образцов связана с их чистотой, а именно с небольшим количеством избыточной меди.

В результате проведенных экспериментов было отмечено влияние на параметры люминесценции изменений, происходящих с образцами в течение определенного времени хранения. Известно [6], что при воздействии

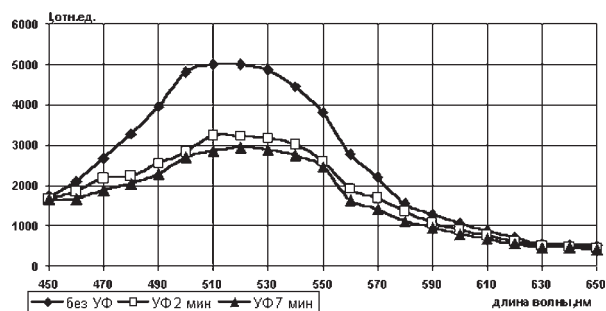


Рис. 2. Спектры люминесценции CuCl при 77 К

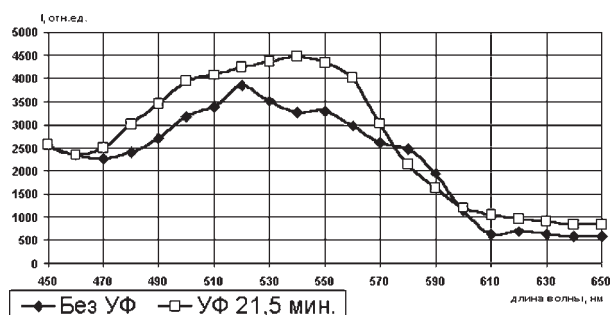


Рис. 4. Спектры люминесценции Cu(OH)Cl при 77 К

водяных паров, содержащихся в воздухе, нестабильное соединение CuCl переходит в $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ с изменением цвета порошка с белого на зеленоватый.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции немного позеленевших МК CuCl , хранящихся указанным выше способом в течение месяца после приготовления, для разных температур измерения спектров. При увеличении температуры наблюдается сначала увеличение интенсивности полосы 460—620 нм до максимальной при 170 К, а затем уже ее спад (ср. с рис. 1). Отличие изменившихся МК CuCl от исходных проявляется также и в разном фотохимическом воздействии УФ-света (при комнатных температурах) — увеличение интенсивности полосы 520—600 нм после экспонирования (ср. рис. 4 с рис. 2). Интересно, что данная полоса скорее всего состоит из двух — с максимумами при 520 и 550 нм, интенсивность которых по-разному меняется с температурой и под действием УФ-света.

Можно предположить, что со временем хранения в МК CuCl образуются другие центры люминесценции, число которых растет с повышением температуры, и в присутствии

фотолитической меди эти центры образуются быстрее, что и проявляется в необычном повышении интенсивности люминесценции после воздействия УФ-света при некоторых температурах измерения. В дальнейшем планируется более глубокое изучение фотохимических превращений в CuCl методом ФСВЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шалимова К.В., Мендаков Н.С. Фотолюминесценция галоидных солей меди // ЖЭТФ, 1954, Т. 26, вып. 2, С. 24.
2. Борошнев Т.В. Оптические свойства порошков CuCl , полученных разными способами // Труды МЭИ, 1981, № 512, С. 58.
3. Latyshev A.N. Photostimulated instability of absorbed clusters and the initial stage of the photographic process in silver halide grains // J. Inf. Recording. 1996. V. 23. P. 339—345.
4. Klyuev V.G., Latyshev A.N. Identical surface processes stimulated by UV-radiation in AgHal , ZnS and CdS // J. Inf. Recording. 1996. V. 23. P. 295—300.
5. Домашевская Э.П., Ефимова М.А., Латышев А.Н. Сравнительное исследование вспышечных свойств порошков хлористой меди и хлористого серебра // ЖниПФиК, 1983, № 4, С. 300.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 240 с.