

Diss. B 806

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete

VIZSGÁLATOK MANGÁNNAL AKTIVÁLT FOSZFÁT ÜVEGEK
LUMINESZCENCIÁJÁNAK KONCENTRÁCIÓ- ÉS HŐMÉRSÉK-
LETFÜGGÉSÉRŐL

Doktori értekezés

Szörényi Tamás

tudományos segédmunkatárs

SZEGED

1972



Diss. B 806



Az értekezés a MTA Lumineszcencia és Félvezető Tanszéki Kutató Csoportjában, a JATE Kisérleti Fizikai Intézetében készült.

E helyen is tisztelettel fejezem ki köszönetemet Dr. Ketskemény István egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának a disszertáció elkészítése lehetőségeinek biztosításáért és szives támogatásáért.

Ez uton mondok köszönetet Dr. Szöllősy László egyetemi docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának mind az állandó és készséges tanácsadásért, mind a méréseket és az értekezés összeállítását irányító észrevételeiért.

Dr. Grasselly Gyula egyetemi tanárnak, a föld- és ásványtani tudományok doktorának köszönettel tartozom azért, hogy a minták polirozását lehetővé tette.

Azt a szives segítséget is köszönöm, amelyet Szanka Károly tanársegéd a mérések során, Börcsök Sándorné és Bor Pálné vegyészek pedig az üvegek előállításában nyújtottak.

1.1. Bevezetés

Az utóbbi években az üveges állapot iránti tudományos érdeklődés - főként annak nagy gyakorlati jelentősége miatt - nagymértékben fellendült. E kutatási programon belül az üvegek lumineszcenciája is jelentős szerepet kapott.

Éppen ezért a MTA Lumineszcencia és Félvezető Tanszéki Kutató Csoportja anorganikus rendszerek lumineszcenciájával foglalkozó részlege célul tűzte ki nem-kristályos lumineszkáló rendszerek vizsgálatát. Az előállított többféle, különböző aktivátorokat tartalmazó lumineszkáló üveg közül ebben az értekezésben a mangánnal aktivált foszfát üvegek néhány lumineszcencia-tulajdonságáról számolunk be.

1.2. A szilárdtest - lumineszcenciáról

A lumineszcencia a termikus sugárzáson felüli többlet elektromágneses sugárzás emissziója, amely a rendszer anyagi jellemzője /1/. Ez az emisszió az elektromágneses spektrum röntgen, ultraibolya, látható, ill. infravörös tartományaiban jöhet létre. A lumineszcenciát a gerjesztés és az emisszió közötti időközés alapján /1,2/ megkülönböztethetjük a RAMAN effektustól, a COMPTON és RAYLEIGH szórástól, valamint a CSERENKOV sugárzástól. A gerjesztett állapotok élettartama (10^{-10} - 10^{-1} s) ugyanis nagyságrendekkel nagyobb a gerjesztés (a látható sugárzásra megközelítően 10^{-14} s-os) periódusnál.

A lumineszcenciajelenségek egy lehetséges osztályozását a gerjesztés mikéntje adja. Pl. elektromágneses sugárzással való gerjesztés FOTOLUMINESZCENCIÁT produkál. A KATODOLUMINESZCENCIÁT gyors elektronok (katódsugarak) hozzák létre. Az anyagra kapcsolt elektromos feszültség hatására létrejövő lumineszcencia neve ELEKTROLUMINESZCENCIA. Ha a gerjesztett állapotot kémiai reakció hozza létre, KEMILUMINESZCENCIÁRÓL beszélünk. Nem a gerjesztés mikéntjére, hanem az emisszió termikus stimulálására utal a TERMOLUMINESZCENCIA megjelölés.

A továbbiakban lumineszcencián mindig FOTOLUMINESZCENCIÁT értünk.

A lumineszcenciaemisszió megfigyelhető mind a szervetlen, mind a szerves anyagok gáz-, cseppfolyós és szil-

lárd fázisaiban. A szervetlen szilárd testek legtöb-
bének lumineszcenciáját szennyezések vagy strukturá-
lis hibák okozzák. A lumineszcenciaemisszióért fele-
lős -a lumineszcenciajellemzőket meghatározó- ezen
szennyezéseket vagy hibákat AKTIVÁTORCENTRUMoknak vagy
egyszerűen AKTIVÁTORoknak nevezzük. A KOAKTIVÁTORok
olyan szennyezések, ill. defektusok, amelyek lényege-
sek ugyan a lumineszcencia szempontjából, de az emis-
zió spektrális eloszlására csak kis hatásuk van.

A lumineszcenciaemisszió a sugárzó anyagra jel-
lemző kvantumállapotok közötti optikai átmeneteket tar-
talmazza. Abban a néhány esetben, amelyekben aktivátort
nem tartalmazó kristály vagy üveg lumineszcenciájáról
van szó, az emisszió a kristály vagy üveg energiaál-
lapotait tartalmazza. Ezek az energiaállapotok pl. a
ritkaföldfémek kristályaiban lokalizáltak, a sugárzá-
sos rekombinációt mutató félvezetőkben sávok.

Az aktivátoroknak tulajdonítható lumineszcencia-
emisszió jellemzői egyrészt az aktivátor tulajdonságai-
tól, szerkezetétől, másrészt az anyakristály vagy -üveg
energiaállapotaitól függenek. Következésképpen ezekben
az esetekben a lumineszcenciajellemzők két úton köze-
lithetők meg: a kristálytér (ligandtér) által pertur-
bált szennyezés elektronnívói, ill. a szennyezés által
perturbált kristály vagy üveg energiaállapotai segítsé-
gével.

A közelítés természetesen megfordítható. A szil-

lárd testek lumineszcenciajellemezőinek vizsgálata információkat ad a szennyezések, defektusok elektron-szerkezetéről. Mivel az aktivátorok spektrumait a kristálytér, ill. az üvegmátrix perturbálja, a perturbáció mértéke - a kristálytér-, ill. ligandtér-elmélet alkalmazása útján - adatokat szolgáltat a tér erősségéről, szimmetriájáról a szennyezés helyén, azaz végső soron az anyakristály vagy -üveg elektronszerkezetéről.

A lumineszcenciavizsgálatok során az emisszió spektrális eloszlását, a gerjesztett állapotok átlagos élettartamát, a lumineszcencia hatásfokát, az emittált fény polarizációfokát és a lumineszcencia-mechanizmus fajtájának megállapításához szükséges egyéb jellemzőket (fotovezetés, fotodielektromos effektus stb.) mérjük különböző módszerek felhasználásával. Ezen lumineszcenciajellemezők definícióira, ill. a fontosabb mérési módszerekre vonatkozóan bőséges irodalom tájékoztat (lásd pl. /3,1,4/). Ezek a mérések információkat adnak a vizsgált lumineszkáló rendszer sugárzásos átmeneteihez tartozó energia eloszlásáról, a sugárzásos és nem sugárzásos átmenetek valószínűségéről, a rendszer metastabilis energiaszintjeinek eloszlásáról. Összefoglalva: a szilárd testek lumineszcencia tulajdonságainak kutatása mind elméleti, mind gyakorlati vonatkozásban fontos adatokat szolgáltat a szilárd testek optikai tulajdonságairól, energiaállapotairól, szerkezetéről.

1.3. A fontosabb üvegszerkezet-elméletek ismertetése

Az üvegszerkezet vizsgálata sokáig periférikus része volt a szilárd testek kutatásának. Ennek egyik fő oka, hogy a kristályos szilárd testek szerkezetvizsgálatánál alkalmazott, kvantitatív eredményeket adó módszerek (mint pl. a röntgen-, elektron-, vagy neutrondiffrakciós analizisek) az üvegszerkezet vizsgálatára felhasználva nem minden esetben adnak kielégítő eredményt. Az üveget alkotó atomok elrendeződésére és a kötéstípusokra vonatkozó kísérleti vizsgálatokról azt mondhatjuk, hogy most vannak kialakulásban /pl. 56/. Éppen ezért az üveg szerkezetére vonatkozóan inkább spekulatív megfontolások keletkeztek. Az e megfontolásokat alátámasztó kísérleti anyag döntő többsége kémiai módszerek alkalmazásának eredménye.

Az utóbbi évekig az üveg-szerkezetre vonatkozó irodalom csupán az ún. oxidüvegek szerkezetével foglalkozott. Ennek az az oka, hogy a figyelmet elsősorban az ipar számára kétségtelenül legfontosabb és legnagyobb tömegben előállított, elég jól meghatározott összetételű nátron-mész-szilikát üvegekre összpontosították.

A következőkben rövid összefoglalását adjuk az üveg szerkezetére vonatkozó különböző elképzeléseknek. Az üvegek rendkívüli sokfélesége miatt szükségesnek tartjuk az egyes elképzelések lényegének ismertetése

mellett ezek érvényességi körének megadását is.

A KRISZTALLIT-hipotézis kiindulópontját a szilikát üvegek törésmutatójának hőmérsékletfüggésére vonatkozó vizsgálatok szolgáltatták. Ezek alapján LEBEGYEV /5/ arra a következtetésre jutott, hogy az üveg különböző orientációban elhelyezkedő s így makroszkópicusan izotróp testet létrehozó mikrokristálykák (az un. krisztallitok) aggregátuma. A szilikát üvegek néhány tulajdonságának magyarázatára a krisztallit-elméletet sikerrel alkalmazták /5/, azonban a krisztallitokat összekötő rendszerek értelmezése során nehézségek merültek fel /6/. A krisztallit-elmélet az ötvenes évek végén már háttérbe szorult /7/.

A legtermékenyebbnek ZACHARIASEN HÁLÓZAT-hipotézise bizonyult /8,9/, amely az üvegekben ugyanolyan kötéstípusokat és strukturális egységeket tételez fel, mint a megfelelő összetételű kristályban, míg azonban kristályos állapotban ezek az egységek szabályosan rendezettek, üveges állapotban nem-periódikus térbeli hálózatot képeznek.¹⁾ Azokat az R_xO_y összetételű oxidokat (pl. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5), amelyek az alaphálózatot képező poliédereket felépítik, HÁLÓZATKÉPZŐKnek nevezzük. A szerkezetet fellazító HÁLÓZATMÓ-

1) LEBEGYEV már 1940-ben azt írta, hogy nincs lényeges különbség a hálózat-, ill. a krisztallit-hipotézis között, ha a krisztallitok méreteit elegendően kicsinek feltételezzük /9/.

DOSÍTÓ kationok (pl. Na^+ , Ca^{2+}) ezen térbeli hálózat üregeibe kerülnek. (A dolgozatban ezt a terminológiát használjuk.)

ZACHARIASEN /10,11/ szerint oxidüvegek keletkezéséhez a következő 4 feltételnek kell teljesülnie:

1. Az üvegalkotó (hálózatképző) kationhoz kötődő oxigén ionok száma kicsi kell, hogy legyen (3 vagy 4).

2. Egy oxigén ion legfeljebb két üvegalkotó kationhoz kötődhet.

3. Az oxigénpoliédereknek csak közös csucsai lehetnek, közös élük vagy lapjuk nem.

4. Minden oxigénpoliédernek legalább három csucsa közös kell, hogy legyen a szomszédos poliéderekkel.

Ezt az elméleti uton felállított üvegszerkezetmodellt megerősítették azok a röntgenvizsgálatok, amelyeket WARREN és munkatársai egyszerű összetételű szilikát és borát üvegeken végeztek /12,13/.

A ZACHARIASEN-WARREN-féle elképzelés lényegi vonása a nem-periódikus poliéderhálózat. A hálózatmódosító kationok elhelyezkedése, szerepe nem alapvető, ezek számát (a hálózatképzőkhöz viszonyított molarányukat) azonban a 4. feltétel erősen korlátozza.

Jelöljük Y -nal az egy SiO_4 tetraéderre jutó hidroxigének számának középértékét. Ha a hálózatmódosító kationok arányát növeljük, Y csökken. A metaszilikát üvegek (amelyekre $Y=2$) ideális esetben végtelen tetraéderláncokból épülnek fel, amelyeket hálózatmódosító

ionok kapcsolnak össze. STEVELSnek és TRAPnek sikerült olyan többkomponensű szilikát üvegeket előállítani, amelyekre $Y < 2$. Ezek az ún. INVERT üvegek, melyek szerkezetét és tulajdonságait már nem az egyre rövidülő tetraéderláncok szabják meg, hanem a hálózatmódosító kationok /9/. Az $Y=1$ esetben a láncokat már csak két tetraéder alkotja.

VAN WAZER a nátriumfoszfát üvegek szerkezetének felderítésére a lineáris anorganikus polimerek vizsgálati módszereit (viszkozitásmérés, oldódás, titrálás) alkalmazta /14-19/. Feltételezte, hogy egy olyan üveg frissen készült oldata, amelyben a $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ molarány ≥ 1 , valószínűleg ugyanazokat a szerkezeti elemeket tartalmazza, mint amelyek az olvadékban, ill. az üvegben vannak. Vizsgálatai alapján megállapítja: a nátriumfoszfát üvegek a $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ összetétel-tartományban polifoszfát láncokból állnak, amelyek átlagos molekulaszáma nagyon nagy lesz, ha a $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ molarány $\rightarrow 1$. Vagyis: a $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ összetételű üvegek végtelen hosszú PO_4 láncokból épülnek fel.

Azok az eredmények, amelyeket STRAUSS és munkatársai /20,21/ nátrium polifoszfátok vizes oldatainak viszkozitásának mérése útján kaptak, megerősítik VAN WAZER konklúzióját.

BRADY /22/ nátrium metafoszfát üvegen végzett röntgendiffrakciós vizsgálatai VAN WAZER elképzelésének közvetlen bizonyítékát szolgáltatották.

Ezek szerint a nátriumfoszfát üvegek szerkezetének alapját a PO_4 tetraéderek képezik, amelyek láncokká vagy (és) gyűrűkké kapcsolódnak össze. A jelentős mértékben deformált láncok egymáshoz $O^- - Na^+ - O^-$ kötéssel kapcsolódnak.

Mivel ezen foszfát üvegek összetétele nagy hálózatomódosító-tartalmu szilikát üvegekének felelne meg, a VAN WAZER elméletet STEVELS vizsgálatainak eredményével együtt a ZACHARIASEN-féle hálózat-hipotézis határesetének foghatjuk fel. Ezen üvegek szerkezetének alapját is nem-periódikus poliéderhálózat képezi, azaz a ZACHARIASEN-féle hipotézis megfelelően módosított és konkretizált változatai /pl.23/ helyes leírását adhatják a legváltozatosabb összetételű üvegek szerkezetének, beleértve az OVSHINSKY effektus /57/ felfedezése óta megnövekedett intenzitással vizsgált, oxidokat nem tartalmazó, ún. kalkogénid üvegeket is.

1.4. A lumineszkáló üvegekre vonatkozó vizsgálatok

áttekintése

A lumineszkáló üvegek WEYL-től származó osztályozása /24/ lényegileg azon alapul, hogy a lumineszcenciacentrum az üvegnek mennyire integrális része.

Az első csoportba a kristályfoszforokat (pl. ZnS) tartalmazó üveges zománcok tartoznak. Ezekben az üveges fázis a lumineszkáló kristályos fázis hordozója-

ként szerepel, az üveges zománc közvetlenül nem vesz részt a lumineszcencia-folyamatban. Az ilyen zománcok a kristályfoszfor koncentrációjától függően kisebb-nagyobb mértékben opálosak.

A második csoportba azokat az üvegeket sorolja WEYL, amelyekben az olvadékból hűtés hatására vagy utólagos hőkezelés eredményeként kristályfoszfor (pl. alkáli fluorid, -klorid, cinkszulfid, cinkszilikát) válik ki. Az ilyen rendszereket lumineszkáló vitrokerámiáknak nevezhetjük.

A harmadik csoportba tartozó üvegek sem tartalmazzák még szerkezetük részeként a fluoreszcenciacentrumot. Az üvegmátrix semleges szilárd közeget képez, amelyben bizonyos lumineszcenciára képes atomok, ill. molekulák energetikailag izoláltan helyezkednek el. Hőkezelés hatására aggregátumok képződhetnek, és a lumineszcencia fokról fokra eltűnik.

A negyedik csoportba tartozó üvegek fluoreszcenciája az üvegszerkezet alkotórészét képező ionoktól származik.

Az első csoportba tartozó üvegek lumineszcenciasajátosságaiért kizárólag az üvegben lévő kristályos fázis a felelős. A lumineszkáló vitrokerámiákat szisztematikusan még nem kutatták, pedig a vitrokerámiák gyakorlati jelentősége manapság egyre nő. E rendszerek (pl. a fotoszenzitiv vitrokerámiák) lumineszcenciasajátosságainak kutatása a bennük lejátszódó fizikai-ké-

miai változások pontosabb értelmezését tenné lehetővé. A harmadik és negyedik csoportban említett esetekben a lumineszcencia már szorosan kapcsolódik az üvegállapothoz. Az üvegállapot lumineszcenciájának aktivátorai fém atomok, molekulák vagy ionok lehetnek.

1.4.1. Fém atomok lumineszcenciája

Fémoxidok termikus disszociációjával, az ionok kémiai redukciójával és ionizáló sugárzással üvegekben fém atomokat produkálhatunk. Ezek a semleges atomok első közelítésben energetikailag izoláltan - WEYL hasonlatával élve - befagyasztott fémgőzként oszolnak el az üvegben, és megfelelő gerjesztés hatására lumineszkálnak, mivel az izoláltság a gerjesztési energia hődisszipációját nehezíti.

A semleges fém atomok által előidézett lumineszcencia egyik legismertebb példája a fém ezüstöt tartalmazó üvegek világítása. Ha az ezüst koncentrációja meghaladja a 0,1-0,2 %-ot, az ezüstoxid vagy ezüst sók formájában alkáli-szilikát üvegekbe vitt ezüst ionok termikus disszociációja az olvasztási folyamat alatt nagyon könnyen végbemegy, és még erősen oxidáló körülmények között sem lehet megakadályozni atomi ezüst képződését. Gyors lehűtéssel az atomok aggregációja megakadályozható, és az üvegben diszpergált fémgőz lumineszkálni fog /31/.

WEYL és munkatársai alumínium-bárium-kálium-metafoszfát üvegbe 16 súly%-ig tudtak ezüstfoszfátot bevinni /25/. Az alacsony olvadáspont és az erős kötőerők megakadályozzák az Ag^+ ionok kémiai redukcióját. Röntgen-, ill. katódsugarakkal azonban ezek az ionok redukálhatók. Az ezüst ionokat tartalmazó üvegek 2537Å -ös gerjesztés hatására gyenge kék lumineszcenciát mutatnak, 3650Å -ös gerjesztésre nem lumineszkálnak. Röntgen-, ill. γ -besugárzás után a 2537Å -ös gerjesztés hatására továbbra is gyenge kék lumineszcencia mutatkozik, míg a 3650Å -ös gerjesztés - az ezüst koncentrációjától függően - narancstól sárgáig változó emissziót hoz létre. Mivel az emisszió intenzitása arányos a dózissal, ezek az üvegek röntgen- és γ -sugár dozimétereként használhatók /26,27/.

Az ólom és antimon lumineszcenciáját KREIDL /28/ optikai üvegek azonosítására használta fel.

Szilikát üvegekben megfigyelték az elemi szelén, az ón, az arany és a platina lumineszcenciáját is.

1.4.2. Molekulák, ill. molekulacsoportok lumineszcenciája

CdS , CdSe , ill. $\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$ molekulákat, ill. molekulacsoportokat tartalmazó üvegek - megfelelő hőkezelés hatására - lumineszcenciát mutatnak. BUZSINSZKIJ és BODROVA kimutatták, hogy a lumineszcenciaemisszió spektrális helyzete megegyezik a tiszta CdS , ill. CdSe emisz-

sziójának spektrális helyzetével /29/. Az üveggörnyezet hatása csupán a sávok kiszélesedésében mutatkozik. Ezeket a molekulákat, ill. molekulacsoportokat tartalmazó üvegeket optikai szűrőüveggé széleskörűen alkalmazzák. Ilyen pl. a SCHOTT üvegszűrők közül az OG1, OG4, GG7, GG14, RG8, RG10 és RG1-es jelzésű. Szerves molekulákat tartalmazó, alacsony olvadáspontú borát és foszfát üvegek világítása szintén azt bizonyítja, hogy nemcsak fém atomok, hanem molekulák is lumineszkálhatnak üvegben.

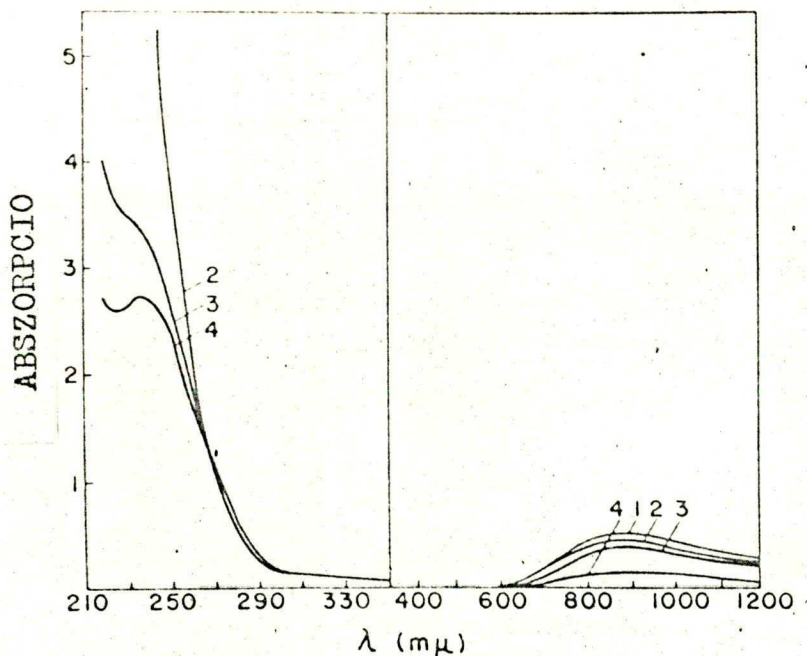
1.4.3. Ionok lumineszcenciája

A szilárdtest-lézerek és az üvegdoziméterek kifejlesztése során különösen jelentőssé vált bizonyos ionokat tartalmazó üvegek lumineszcenciájának vizsgálata. Ezekben a lumineszcenciacentrumot valamilyen fém ion (rendszerint átmeneti vagy ritkaföldfém) és oxigén-környezete képezi. Ehhez hasonló felépítésű centrumokkal kristályfoszforok esetében is találkozunk (Mg-fluorogermanát: Mn^{2+}). Az anyaüveg strukturájában létrejövő változások jelentős befolyást gyakorolnak a lumineszcenciacentrum karakterisztikus emissziójára. Ez a hatás azon ionok esetében (pl. Cu^+ , Mn^{2+}), amelyekben a lumineszcenciáért felelős átmeneteket a külső héj elektronjai hozzák létre, jóval erősebb, mint a ritkaföldfém ionoknál, amelyek lumineszcenciája a belső 4f

elektronok gerjesztésének eredménye.

1.4.3.1. Réz

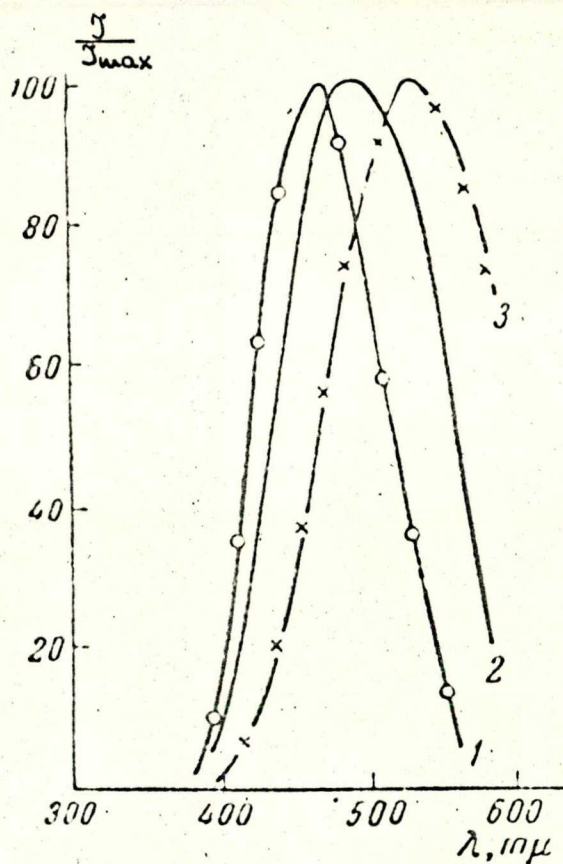
A réz az egyik leggyakrabban alkalmazott aktívátor mind kristályokban, mind üvegekben. RODRIGUEZ és munkatársai /30/ rézzel aktivált óntartalmu szilikát üvegek emissziójában két sávot figyeltek meg, egy kéket, 4650Å-nél fekvő maximummal és egy vöröset, 5730Å-ös maximummal. WILKE /32/ rézzel aktivált magnézium-metafoszfát üvegek emissziós spektrumait közli. Ezek szintén



1.ábra. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{CaO} \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$ (0,1% Cu) összetételű üveg abszorpciójának változása a redukció mértékétől függően. Az olvasztás (1) redukció nélkül, ill. (2) 0,1% szén, (3) 0,5% szén, (4) 2% szén hozzáadásával történt /33/.

két sávot tartalmaznak, 448, ill. 615nm-nél fekvő maximumokkal. (RODRIGUEZ spektrográf-felvételei korrigálatlanok, míg WILKE spektrumait a lemezérzékenység figyelembevételével közli.) Az emissziós szinkép alapján WILKE felveti két különböző lumineszcenciacentrum létezésének lehetőségét.

WEYL még nem tudta egyértelműen eldönteni, hogy a



2.ábra. A réz ion lumineszcencia-spektrumai különböző alapüvegekben. (1) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{CaO} \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$ (2% NH_4F); (2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3$ (4% NH_4F); (3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$. Cu^+ koncentráció: 0,1%. $\lambda_g = 313 \text{ nm} / 33/$.

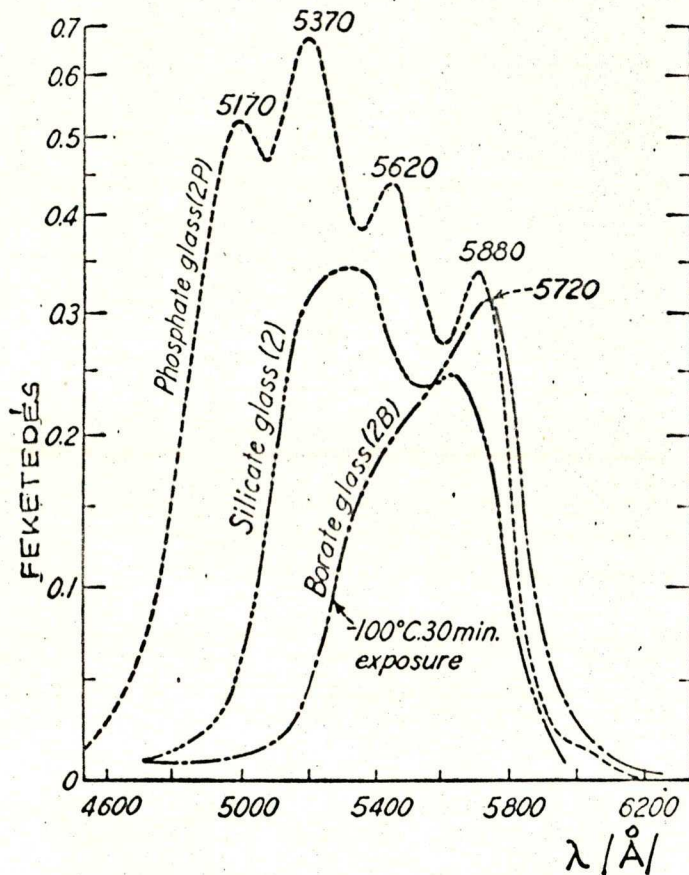
Cu^+ ion vagy az atomi rész lumineszkál-e. Nézete szerint a fluoreszcenciát valószínűleg a Cu^+ ionok jelenléte okozza /24/.

Abszorpciómérés és elektron paramágneses rezonancia vizsgálatok alapján KARAPETJAN /33/ megállapította, hogy a rézzel aktivált üvegek 600 nm-nél kezdődő és 800-880 nm-nél maximummal rendelkező optikai abszorpció sávja a kétvegyértékű rézhez rendelhető hozzá. Az üveget redukáló körülmények között (pl. széntartalmu vegyület hozzáadásával) olvasztva, e sáv intenzitása csökken, 250 nm környékén új sáv oldható fel, s egyidejűleg - ultraibolya gerjesztés hatására - az üveg lumineszkálni kezd (lásd 1. és 2. ábra). További redukció és hőkezelés már az üveg vörös színét eredményezi, amely kolloid réz jelenlétére utal. KARAPETJAN kísérletsorozata azt bizonyította, hogy a lumineszcenciát az egyvegyértékű kupro ion okozza.

1.4.3.2. Urán

Az uránt tartalmazó üvegek jellegzetes és igen intenzív zöld lumineszcenciáját - a kristályos uranil vegyületekben észlelt világítás alapján - az UO_2^{2+} uranil csoportban lévő U^{6+} ionnak tulajdonítják. Az emissziós spektrumok azonban nem annyira strukturáltak, mint az uranil sók kristályai vagy oldataik esetében.

RODRIGUEZ és munkatársai /30/ részletesen vizsgál-

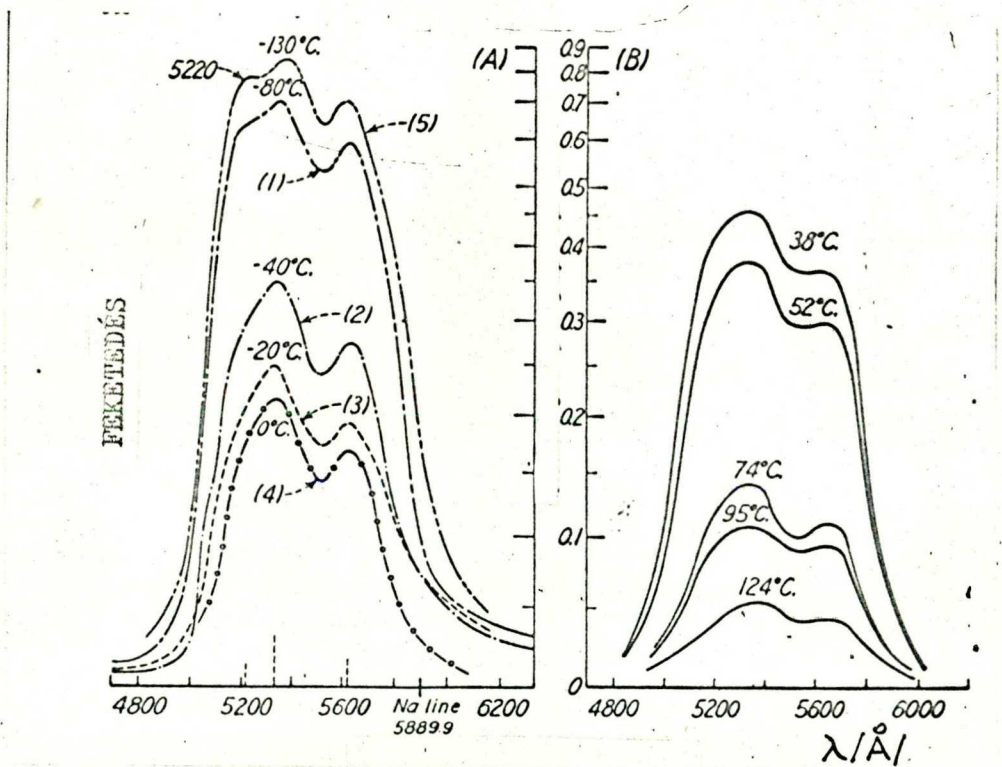


3. ábra. 1% UO_2^{2+} -ot tartalmazó foszfát (2P), szilikát (2), és borát (2B) üvegek fluoreszcencia-spektrumai/30/.

ták az üvegösszetétel és a hőmérséklet hatását a fluoreszcencia-emisszióra. A különböző összetételű üvegek mindegyike 1 súly% UO_2 -ot tartalmazott. Vonatkoztatási alapként 68% SiO_2 -ot, 7% CaO -ot és 25% Na_2O -ot tartalmazó nátron-mész-szilikát üveget választottak. Megállapították, hogy az emisszió intenzitása fokozódik, ha nő a SiO_2 tartalom, ill. ha a Na_2O -ot K_2O helyettesíti. Ha állandó SiO_2 tartalom mellett növelték a CaO

mennyiségét, ill. ha a Na_2O -ot Li_2O -dal, a CaO -ot pedig BaO -dal, SrO -dal, ZnO -dal vagy MgO -dal helyettesítették, az emisszió intenzitása csökkent. Az összetétel ilyen változtatása az emisszió spektrális eloszlását lényegesen nem befolyásolta. Viszont mind az emisszió intenzitásában, mind spektrális eloszlásában jelentős változást tapasztaltak, ha a SiO_2 -ot P_2O_5 -dal, ill. B_2O_3 -dal helyettesítették (3. ábra).

Mérésük szerint az uránnal aktivált nátron-mész-szilikát üveg fluoreszcenciájának intenzitása -130°C -tól $+124^\circ\text{C}$ -ig állandóan csökken (4. ábra).



4. ábra. $1\% \text{UO}_2^{2+}$ -ot tartalmazó szilikát üveg emissziós spektrumának hőmérsékletfüggése. Expoziciós idők: 3 perc (A), ill. 30 perc (B) /30/.

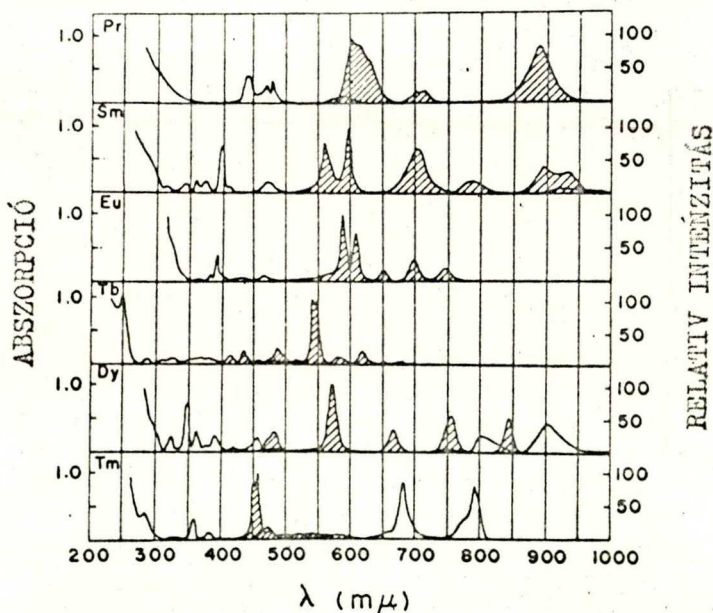
RODRIGUEZ szerint az emisszióintenzitás foszfát - szilikát - borát sorrendben bekövetkező csökkenésének, ill. a spektrális eloszlás változásának az az oka, hogy a megfelelő üveghálózat szabad térfelületei egyre csökkenő mértékben biztosítják az UO_2^{2+} ion zavartalan elhelyezkedését. A hálózatmódosító ionok növekvő koncentrációja, ill. nagyobb térerősségű hálózatmódosító ionok bevitele szintén növeli a centrum perturbációját, s ez a hatás az intenzitás csökkenésében jelentkezik.

1.4.3.3. Ritkaföldfémek

Mivel a ritkaföldfém ionok lumineszcenciájával s ennek lézer-vonatkozásaival foglalkozó hatalmas irodalom felsorolásszerű ismertetése is messze túlőne az értekezés célkitűzésein, csupán arra vállalkozhatunk, hogy áttökintősünk logikai rendjébe néhány, a tudomány fejlődése szempontjából jelentős kutatási eredményt beilleszünk.

Az üvegekörnyezetnek a ritkaföldfém ion lumineszcenciájára gyakorolt hatását először TOMASCHEK és DEUTSCHBEIN vizsgálták a harmincas években /58/. A ritkaföldfém ionok lumineszcenciája kutatásának nagy lendületet adott a lézerek felfedezése. Az első üveglézer - amely aktiv ionként Nd^{3+} -ot tartalmazott - SNITZER írta le 1961-ben /31/. KARAPETJAN részletesen

megvizsgálta számos ritkaföldfém optikai abszorpciós és lumineszcencia-spektrumát egyszerű összetételű szilikát, foszfát és borát üvegekben /34/. Szilikát üvegekben mért spektrumait az 5. ábra adja.



5.ábra. Ritkaföldfémekkel aktivált $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ összetételű üvegek normált abszorpciós és lumineszcencia-spektrumai. Aktivátorkoncentrációk súly%-ban: Pr^{3+} , 1%; Sm^{3+} , 2,5%; Eu^{3+} , 2,5%; Tb^{3+} , 5%; Dy^{3+} , 5%; Tm^{3+} , 5% /34/.

1.4.3.4. Mangán

A mangánt mint aktivátort különböző mátrixokban mind kísérletileg, mind elméletileg már igen régóta és igen széleskörűen vizsgálják. A kristályfoszforokon vég-

zett kísérleti vizsgálatok igazolták, hogy a mangán hatásos aktivátor, a közeli ultraibolyában gerjeszthető, a lumineszcencia színe az alapanyagtól és a készítési módtól függően a mély vöröstől a fényes zöldig változik. Az emisszió színére a Mn^{2+} ion közvetlen környezete van döntő hatással. Ennek meggyőző bizonyítékát szolgáltatja pl. a Mn^{2+} -nal aktivált cink ortoszilikát emissziója. Az ásványi willemit (a cink ortoszilikát egyetlen stabil változata) zölden fluoreszkál; egy ugyanilyen kémiai összetételű, de más atomi strukturával rendelkező nemstabil kristályos változat mangánnal aktiválva sárgán emittál, míg üveges formában az emisszió színe vörös.

A Mn^{2+} lumineszcencia-emissziójának ez az ionketrectől erősen (és szignifikánsan) függő változása az oka annak, hogy már az első vizsgálatokban a mangánnal aktivált üvegek lumineszcenciájának színét az ion környezetének természetével (szimmetriájával) igyekeztek korrelációba hozni, és a lumineszcencia színváltozását az alapanyag szerkezeti változásainak indikátoraként használták.

LINWOOD és WEYL /35/ 1942-ben megjelent összefoglaló jellegű dolgozatukban a mangán (és általában az átmeneti elemek) lumineszcenciájának vizsgálatát hasznos eszköznek tekintik az üvegszerkezetben létrejövő változások nyomonkövetésére. Annak a magyarázatát, hogy mi okozza az emisszió színének megváltozását, egy ana-

lógia segítségével adták meg.

A kobaltról és nikkelről - az abszorpciós spektrumaik alapján - kimutatták, hogy az üvegbe kétféleképpen épülhetnek be: hálózatképzőként (négyes koordinációban) vagy hálózatmódosítóként (hatos koordinációban). A Co^{2+} , a Ni^{2+} és a Mn^{2+} ionok mérete (0,82Å, 0,78Å, ill. 0,91Å) elég közel van egymáshoz, feltételezhető tehát, hogy amely környezetbe a kobalt négyes (hatos) koordinációban épül be, abban a mangán is négyes (hatos) koordinációval fog rendelkezni. Számos kobalttal, ill. mangánnal aktivált szilikát, borát és foszfát üvegen végzett megfigyelés alapján megállapították, hogy azokban az összetételekben, amelyekben a kobalt koordinációja négyes, a mangán lumineszcenciájában a zöld szín hangsúlyozott, míg borátokban és foszfátokban - amelyekben a kobalt, ill. a nikkelt várhatóan a legmagasabb koordinációban fordul elő - az emisszió színe mindig narancs vagy vörös. Ebből a megfigyelésből vonták le azóta már klasszikusnak számító következtetésüket: a zöld fluoreszcenciát a hálózatképző helyzetben lévő négyszeresen koordinált, míg a vörös (narancs) fluoreszcenciát az intersticiális (hálómódosító) helyzetben lévő, hatszorosan koordinált Mn^{2+} ionoknak kell tulajdonítani.

Ez a hozzárendelés jól megegyezik az üvegstruktúrára vonatkozó elképzelésekkel. A hálózatképző Mn^{2+} ionok igen stabil konfigurációban vannak, kis perturbáció-

nak kitéve, míg a hálózatmódosító helyzetben lévő Mn^{2+} ionok jóval lazábban kötöttek. Az erősebb perturbáció hatása nagyobb hullámhosszu emisszióban jelentkezik.

Az emisszió hőmérsékletfüggésére és a koncentrációs kioltásra vonatkozó LINWOOD és WEYL-féle vizuális megfigyelések alábbi eredményei szintén alátámasztják a javasolt modellt: a vörös emisszió intenzitása hűtés hatására növekszik, melegítve $100^{\circ}C$ felett a lumineszcencia kialszik, a zöld fluoreszcencia a hőmérsékletváltozásra kevésbé érzékeny. A zöld típusu fluoreszcenciát mutató üvegek jóval érzékenyebbek a koncentrációs kioltásra, mint a vörös fluoreszkálók.

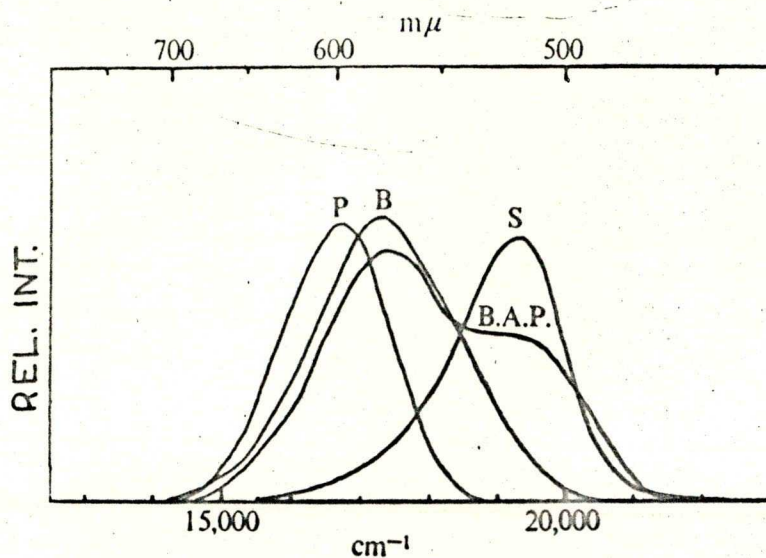
LINWOOD és WEYL meggondolásainak alapját az emisszió színének VIZUÁLIS megítélése képezte. Így eredményeiket s az ezekre épülő modellt "első közelítésnek" foghatjuk fel. Érvényességének igazolására, esetleges kiegészítések, módosítások végrehajtására kvantitatívabb és rendszeresebb vizsgálatok szükségesek.

KREIDL /28/ saját készítésű üvegsorozaton vizsgálta, hogyan változik a Mn^{2+} -nal aktivált üvegek lumineszcenciájának színe a hálóképző, ill. a hálómódosító ionok cseréjének hatására. A változás nyomonkövetésére az emisszió színét vizuálisan viszonyította egy 20 színből álló színskálához. Eredményei megerősítették a LINWOOD-WEYL-féle elképzeléseket. KREIDL e cikkében megemlíti, hogy egy háromkomponensű foszfát üvegben zöld lumineszcenciát figyelt meg.

BINGHAM és PARKE dolgozata szolgáltatott első izben kvantitatív adatokat a Mn^{2+} abszorpciós, excitációs és fluoreszcencia-spektrumairól üvegekben. Közlik az előállítási körülményeket is, amelyek az üvegek fizikai-kémiai tulajdonságai szempontjából igen fontosak. A használt mérőberendezések és mérési módszerek részletes leírása lehetővé teszi eredményeik pontosságának, kijelentéseik érvényességi körének megítélését.

Szilikát, foszfát és borát üvegek abszorpciós és excitációs spektrumait mérték. Ligandtér-elméleti számítások alapján megállapították, hogy szilikát üvegekben a mangán ion tulnyomóan négyes, míg nátrium-, kálium-, és kalciumfoszfát, valamint nátriumborát üvegekben tulnyomóan hatos koordinációjú. Megjegyzendő, hogy a számítások alapjául szolgáló foszfát üvegek 10 mol%, a szilikát üvegek pedig 2 mol% mangánt tartalmaztak.

Azon megállapításuk illusztrálására, hogy a foszfát és borát üvegek (amelyekben a Mn^{2+} ion oktaédes szimmetriájú) vörös-narancs fluoreszcenciát mutatnak, a szilikát üvegek pedig (amelyekben a Mn^{2+} ion szimmetriája tetraédes) zölden fluoreszkálnak, mindössze négy - általuk a foszfát, borát, alumínoborofoszfát, ill. szilikát üvegekre "jellemező"-nek tartott - korrigálatlan emissziós spektrumot (6. ábra) közölnek. Az emisszió színe és a lumineszkáló ion koordinációja közötti kapcsolatra vonatkozó megállapítás látszólag tökéletes összhangban van a LINWOOD-WEYL-féle modellel.



6.ábra. A Mn^{2+} fluoreszcencia-spektrumai foszfát (P), nátriumborát (B), szilikát (S) és aluminoborofoszfát (BAP) üvegben /36/.

Észre kell vennünk azonban, hogy ez a megfogalmazás a tetraéderes szimmetriájú Mn^{2+} -t összekapcsolja a szilikát üvegekkel, az oktaéderes szimmetriával rendelkező Mn^{2+} -t pedig foszfátokkal és borátokkal, amit pedig LINWOOD és WEYL nem állítanak.

BINGHAM és PARKE megemlítik, hogy a mangánkoncentráció növelésével az emisszió csúcsa - az üvegösszetételtől függetlenül - a hosszabb hullámok felé tolódik el. Az eltolódás mértékére azonban nem közölnek adatot.

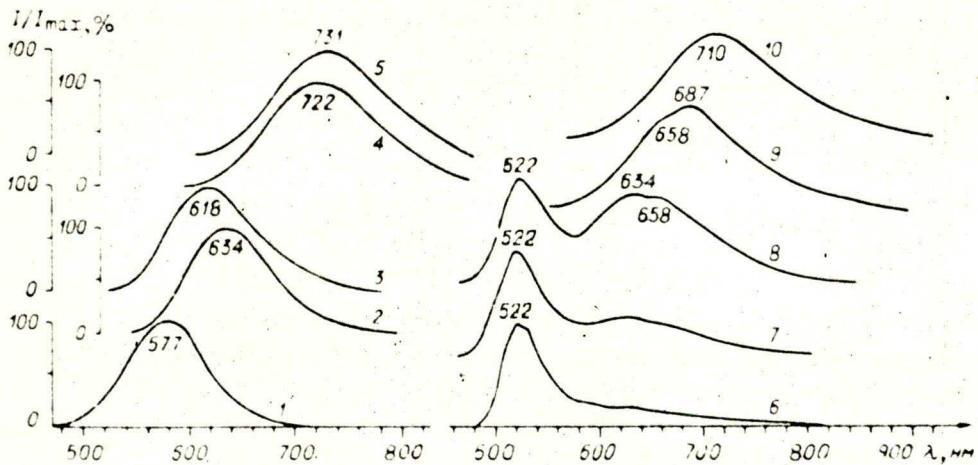
WILKE az emisszió koncentrációfüggését 1,3-7,2% mangánt tartalmazó magnézium-metafoszfát üvegsorozaton vizsgálta /32/. A minták emissziójának relatív inten-

zítására vonatkozó adatait a mérési módszer hiányosságai miatt csupán irányadónak tekinthetjük. (Az emittált fény 550 nm-től 700 nm-ig áteresztő szűrőkombináción keresztül szelén fényelemre esett. A galvanométerkitérés nagysága szerint nevezi az emissziót gyengének, közepesnek, ill. erősnek /37/.) Az emisszió spektrális eloszlására egyetlen - korrigálatlan - spektrográf felvételt ad meg. A vöröstől narancsig változó fluoreszcenciát - a LINWOOD-WEYL modell alapján - úgy értékeli, mint annak igazolását, hogy a Mn^{2+} ionok a magnézium-metafoszfát üvegben az üveghálózat közti helyeire épülnek be.

Azok a dolgozatok, amelyeket LUNTER és munkatársai 1967-ben és 69-ben jelentettek meg, a kétvegyértékű mangánnal aktivált üvegek spektroszkópiai tulajdonságainak szisztematikus vizsgálatáról adnak számot /38, 39,40/. Az abszorpciós spektrumokat UNICAM SP-700-as spektrofotométerrel vették fel. Méréseik szerint az abszorpciós koefficiens a fluorberillát - foszfát - szilikát üveg sorrendben növekszik. A lumineszcencia-modell szempontjából igen fontos az a megállapításuk, hogy a fluorberillát és a foszfát üvegekre az általuk vizsgált koncentráció-tartományban (0,25 suly%- 25 suly% MnF_2 , ill. 0,05 suly%- 50 suly% MnO_2) a BEER törvény érvényes. Szilikát üvegekben azonban - 15 suly%-os mangánkoncentráció felett - a BEER törvénytől való eltéréseket figyeltek meg.

Az ESR spektrumok azt bizonyították, hogy szilikát üvegekben a mangán oxigén tetraéderek középpontjában helyezkedik el, míg fluorberillát és foszfát üvegekben oktaéderes szimmetriával rendelkezik.

A 7. ábra higanylámpa 436 nm-es vonalcsoportjával gerjesztett, különböző aktivátorkoncentrációju szilikát, foszfát és fluorberillát üvegek normált emissziós spektrumait mutatja.



7.ábra. Kétvegyértékű mangánnal aktivált fluorberillát, foszfát és szilikát üvegek normált lumineszcencia-spektrumai:

- (1) $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 10\text{MgF}_2$: 0,25 suly% MnF_2
- (2) $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 10\text{MgF}_2$: 25,0 suly% MnF_2
- (3) $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$: 0,05 suly% MnO_2 ; (4) $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$: 40 suly% MnO_2
- (5) $\text{MnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; (6) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$: 1,0 suly% MnO_2
- (7) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$: 2,0 suly% MnO_2 ; (8) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$: 5,0 suly% MnO_2 ; (9) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$: 20,0 suly% MnO_2 ;
- (10) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2$: 30,0 suly% MnO_2 /38/.

Megállapították, hogy a szilikát üvegek emissziójának színe a zöldtől a vörösig, a fluorberillátoké a sárgától a vörösig, a foszfát üvegeké pedig a vöröstől a sötétvörösig változik. Megfigyeléseik szerint az összes szilikát üveg emissziós spektruma két sávból áll, egy keskenyből (rövidebb hullámhosszu maximummal) és egy szélesebből, melynek maximuma a vörös spektrumtartományba esik. A mangánkoncentráció növelésével a rövidhullámú sáv intenzitása csökken, de a maximum spektrális helyzete nem változik, míg a vörös sáv fokozatosan eltolódik a nagyobb hullámhosszak irányába. Ezek a spektrális változások okozzák az emisszió színének vizuálisan is megfigyelhető változását.

A fluorberillát és foszfát üvegek emissziós spektrumai - méréseik szerint - mindig egyetlen sávból állnak, amely a mangánkoncentráció növelésével fokozatosan a hosszuhullámú spektrumtartományba tolódik el. Pl. a 0,05 súly% MnO_2 -ot tartalmazó cinkfoszfát üveg emissziós maximuma 618 nm-nél, az $\text{MnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ összetételűé 731 nm-nél fekszik.

Bár a szerzők felvetik, hogy az emissziós spektrumok változásának folytonos karaktere a LINWOOD-WEYL-féle elgondolások alapján nem magyarázható, az emissziós tulajdonságok értelmezésére azonban nem vállalkoznak.

W.H.TURNER és J.E.TURNER /41/ az elsők, akik nagy gonddal végzett méréseik alapján arra a következtetésre jutnak, hogy a lumineszcenciaemisszió zöldről vörösre

változása nincs összekötve a mangán koordinációjának négyről hatra változásával. Ez egyben dolgozatuk fő gondolata is.

Figyelemreméltó és rendkívül tanulságos a mangánnal aktivált üvegek eddigi irodalmának a szerzők által adott elemzése, amely szerint az eddigi közleményekben néhány figyelemreméltó pontot találhatunk, ha nem lebeg állandóan szemünk előtt a LINWOOD-WEYL modell:

1. A Mn^{2+} moláris abszorpcióképessége szilikát és nem-szilikát üvegekben csupán csekély különbséget mutat, ami a kétféle beépítés ellen szól.
2. Foszfát és borát üvegekben a lumineszcenciát viszonylag nagy mangánkoncentrációk esetén vizsgálták, s ez oka lehet a vörös lumineszcencia megfigyelésének.
3. A vörösén és zölden emittáló üvegek közötti koncentrációs kioltási különbségek ezek abszorpcióképességében lévő különbségekből is származhatnak, és nem feltétlenül a lumineszcenciamechanizmus különbözőségéből.

A szerzők végső következtetése:

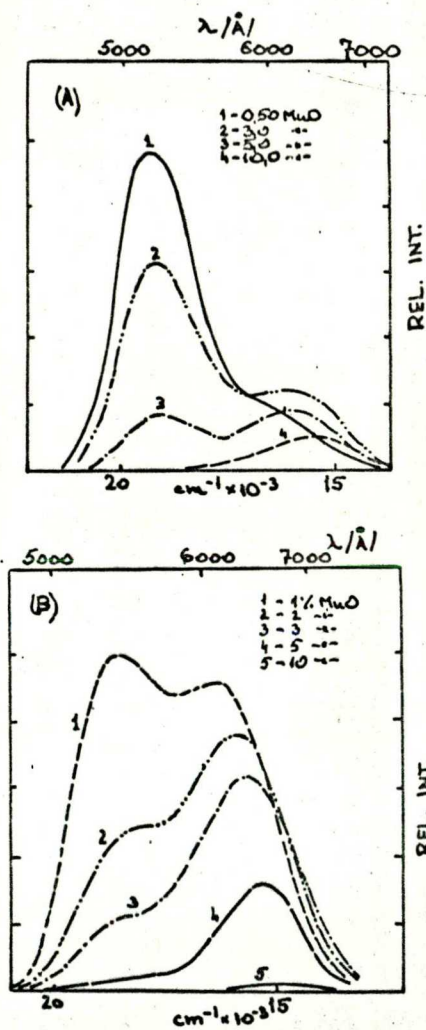
- a lumineszcencia színét nem lehet a mangán koordinációjára jellemzőnek tekinteni,
- nem szükséges a Mn^{2+} ionra tetraéderes szimmetriát feltételezni szilikát üvegekben, az eredmények tárgyalhatók kovalensen kötött oktaéderes Mn^{2+} típus feltételezésével is.

Az emisszió koncentrációfüggése nyomon követhető a 8. ábra alapján. Kisebbs Mn^{2+} -koncentrációk esetén (kb 0,1-0,05 súly% MnO) a zöld sáv egyedül is megfigyelhető, azonban az emisszió intenzitása olyan kicsi, hogy az emissziós spektrumokat nem tudták kimérni. A szerzők beszámolnak arról is, hogy a sávok a koncentráció növelésével enyhén a hosszabb hullámok felé tolnak el, de a mérési pontosságot nem ítélik elegendőnek ahhoz, hogy az eltolódás mértékét megadhassák.

A lumineszcencia értelmezésére javasolt modell a zöld emissziót az egyetlen Mn^{2+} iont tartalmazó centrumokhoz, a vöröset pedig a párokhoz, ill. csoportokhoz rendeli hozzá.

Megítélésünk szerint a szerzők legnagyobb érdeke, hogy első ízben tesznek kísérle-

8.ábra. A Mn^{2+} lumineszcencia-spektrumainak koncentrációfüggése $K_2O \cdot 4SiO_2$ (A), ill. nátron-mész-szilikát (B) üvegekben /41/.



tet a koncentrációváltozás hatására bekövetkező spektrális változás értelmezésére.

Már W.H. TURNER és J.E. TURNER cikke is jelzi, hogy az utóbbi években a mangánnal aktivált lumineszkáló üvegek vizsgálatában minőségi változás következett be. Az emisszió spektrális eloszlása mellett a lecsengési időket és az emisszió hőmérsékletfüggését is alaposabban vizsgálják.

Üvegekben a kétvegyértékű mangán emissziójának hőmérsékletfüggéséről PARKE /42/ szolgáltatott első ízben kvantitatív adatokat.¹⁾

PARKE kísérleti módszerével kapcsolatban megjegyezhető, hogy az emisszióintenzitás hőmérsékletfüggésének mérésekor általánosan alkalmazott eljárás során (a monokromátort a szobahőmérsékleti csucsra állította rá) a lumineszcencia spektrális eloszlásában fellépő változásokat nem veszi figyelembe, és ez erőteljesebb spektrális változás esetén számottevő hibát eredményezhet.

Megállapította, hogy mind a vörös, mind a zöld emisszió maximuma hűtés hatására a hosszabb hullámok felé mozdul el. A E energiájú emissziós átmenet hőmérsék-

¹⁾BINGHAM doktori értekezésében szobahőmérséklettől cseppfolyós nitrogén hőmérsékletéig vizsgálta különböző üvegekben a kétvegyértékű mangán lumineszcenciájának hőmérsékletfüggését. Ez az értekezés azonban, sajnos nem volt hozzáférhető.

leti együtthatóját a

$$dE/dT = -5\beta\Delta(dE/d\Delta)$$

összefüggéssel adta meg, ahol

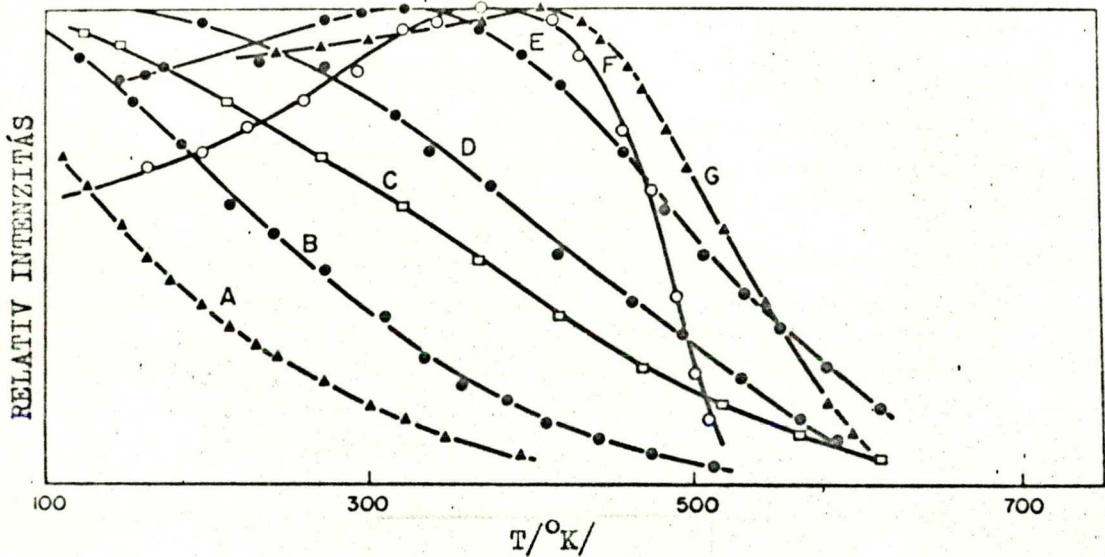
β az üveg lineáris hőtágulási együtthatója,

Δ a ligandtélerősség és

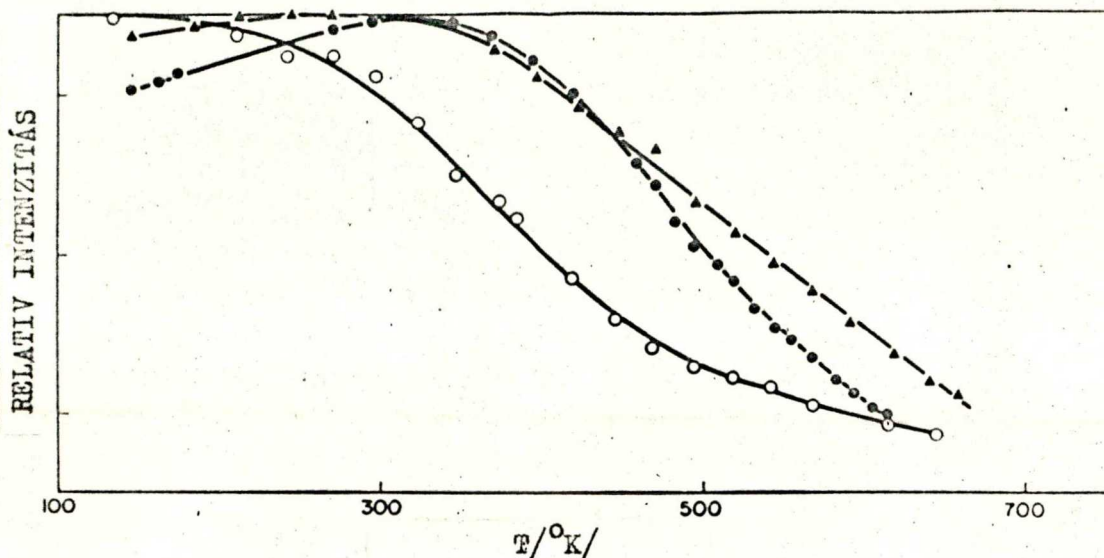
$dE/d\Delta$ az energianívó diagramm meredeksége.

A mért és számított értékek (különösen foszfát üvegek esetében) jó egyezést mutatnak.

Az emisszióintenzitás hőmérsékletfüggését az üvegösszetétel és a mangánkoncentráció befolyásolja. Az erre vonatkozó mérési eredményeket a 9. és 10. ábra tartalmazza.



9. ábra. Mn^{2+} -t tartalmazó üvegek hőmérsékleti kioltása: (A) $3Na_2O \cdot 7SiO_2 : 5\% Mn$; (B) $Na_2O \cdot 4SiO_2 : 1\% Mn$; (C) $2CaO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2 : 1\% Mn$; (D) $Na_2O \cdot 3B_2O_3 : 5\% Mn$; (E) $CaO \cdot P_2O_5 : 5\% Mn$; (F) $3Na_2O \cdot 7P_2O_5 : 5\% Mn$; (G) $3ZnO \cdot 7P_2O_5 : 5\% Mn$ /42/.



10. ábra. A mangánkoncentráció hatása a hőmérsékleti kioltásra kalcium-metafoszfát üvegben:
▲ - 2% Mn, ● - 5% Mn, ○ - 10% Mn /42/.

Ezek az eredmények nem egyeznek meg LINWOOD és WEYL megfigyeléseivel. Ennek oka azzal magyarázható, hogy:

1. LINWOOD és WEYL műszer nélküli vizuális megfigyelést végeztek,
2. a vizsgált minták összetételét, a készítés és utókezelés módját egyik esetben sem közölték pontosan.

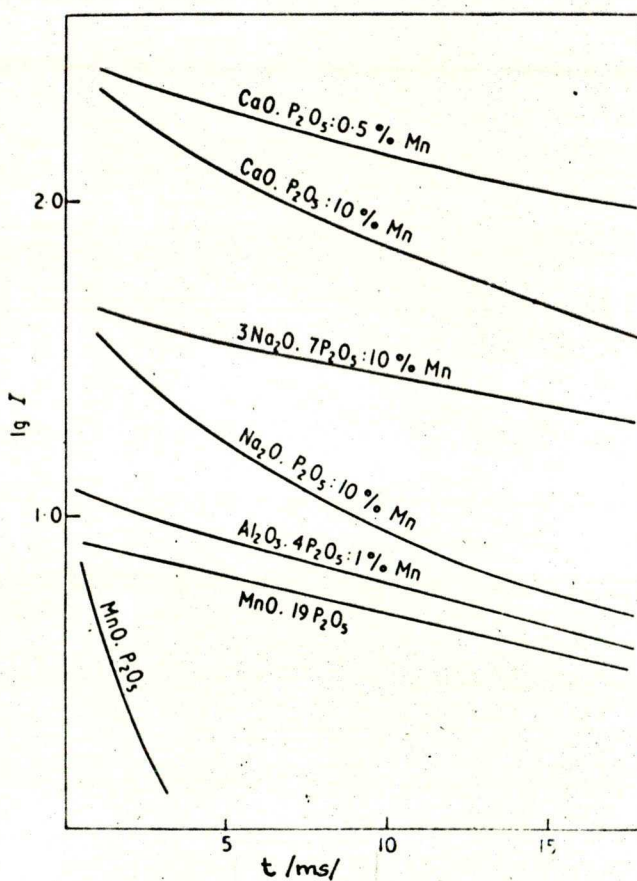
Mangánnal aktivált üvegeken csillapodási idő méréseket első ízben a Sheffieldi Egyetem kutatói végeztek /43/. Megállapították, hogy

- a vizsgált $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{P}_2\text{O}_5$ összetételű üveg esetén a lecsengési görbék alakja független a gerjesztő hullám-

hossztól, (Mangánkoncentrációt nem közölnek.)

- foszfát üvegek esetén a mangánkoncentráció csökkenésével a lecsengési görbe egyre inkább egyszerű exponenciálissá válik,

- a lecsengési idők csökkennek, ha a mangánkoncentráció nő (11. ábra).



11. ábra. A Mn^{2+} lumineszcenciájának lecsengési görbéi foszfát üvegekben /43/.

Borát üvegek esetén és alkáli szilikátoknál nem-exponenciális lecsengést figyeltek meg. 26 ms-től 2,1 ms-ig változó csillapodási időket mértek.

Az irodalom áttekintése alapján megállapíthatjuk, hogy a lumineszkáló üvegek már régen és sokszor felkeltek a kutatók érdeklődését. Az ezirányú vizsgálatok azonban az üveges állapotra vonatkozó kutatások hiánya miatt nem voltak eléggé szisztematikusak. Az utóbbi években az üveges állapot iránti nagymértékű gyakorlati, kísérleti és elméleti érdeklődés a lumineszkáló üvegek kutatása fellendülését is magával hozta. A szisztematikus vizsgálatok a ritkaföldfém ionokkal aktivált üvegek esetében sem tekinthetők lezártaknak, holott a vizsgálatok már iparilag előállított speciális üvegeket eredményeztek. Az érdeklődésünk tárgyát képező mangánnal aktivált oxidüvegek lumineszcencia-jelenségeinek értelmezésére az előzőekben ismertetett LINWOOD-WEYL modell - jelenlegi formájában - nem alkalmas. A W.H.TURNER és J.E.TURNER által javasolt értelmezés igazolására avagy elvetésére nem áll rendelkezésünkre elegendő kísérleti adat. Az addig végzett vizsgálatok nem eléggé átfogóak és alaposak, az eredmények pedig az előállításra, a kísérleti technikára vonatkozó információk hiánya miatt nem reprodukálhatók és gyakran egymásnak ellentmondóak.

Ezért célul tűztük ki, hogy mangánnal aktivált magnézium-metafoszfát üvegek esetében megvizsgáljuk a lumineszcenciának a gerjesztő hullámhossztól, az aktivátorkoncentrációtól és a hőmérséklettől való függését. Választásunk azért esett erre az alapüvegre, mert - a szilikát üvegek lumineszcenciájának vizsgálata mel-

lett a foszfát üvegeké eddig kisebb hangsúlyt kapott,

- WILKE különböző metafoszfát üvegek lumineszcenciájának vizsgálata során /32/ arra a megállapításra jutott, hogy a mangán ebben az üvegmátrixban mutatja a legkedvezőbb lumineszcencia-sajátságokat,

- a megadott előállítási körülményeket a rendelkezésünkre álló elektromos fűtésű kemence biztosítani tudta,

- az üvegminták előállítása nem kívánt nagy anyagi ráfordítást.

A következőkben ismertetjük a minták készítési módját, az alkalmazott kísérleti eljárásokat és kiértékelési módszereket, közöljük és értelmezzük eredményeinket.

2. Kísérleti berendezések és vizsgálatok; eredmények és ezek értelmezése

2.1. Üvegmintáink előállítása

Az üvegek előállításához az analitikai tisztaságu MgO-ot, az $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -ot és az aktivátorként alkalmazott MnCO_3 -ot golyós malomban bensőségesen összekevertük. A kapott keveréket tégelykemencében, alumíniumoxid tégelyben az ammónia teljes eltávozásáig termolizáltuk. Az előkísérletek alapján a hőkezelés időtartamát 45 percben, a maximális hőmérsékletet pedig 700°C -ban állapítottuk meg.

A termolizis befejezése után a tégelyben lévő keveréket elektromos kályhában, redukáló körülmények között olvasztottuk meg. Az $\text{MgO}\cdot 3\text{PO}_3$ összetételű üvegeket 1240 és 1260°C közötti hőmérsékleten 10 órán át, az $\text{MgO}\cdot 2\text{PO}_3$ összetételű üvegeket pedig 1280 és 1300°C között 14 órán át olvasztottuk. Mivel az olvasztáshoz szükséges hőmérséklet eléréséhez több mint 24 óra szükséges, folyamatos üzemet valósítottunk meg. Ez egyben a kanthal fűtőbetét élettartamát is megnöveli. A kívánt hőmérsékletet a teljesítmény szabályozásával állítottuk be.

A jobb és gyorsabb homogenizálódás érdekében az olvadékot az olvasztás ötödik órájától kezdve alumíniumoxid ruddal óránként megkevertük. A hőmérséklet mérésére PtRh-Pt termoelemet használtunk.

Az olvasztási folyamat befejező lépéseként a kályhából kiemelt tégelyből a megolvadt üveget 500°C -ra előmelegített acél formákba öntöttük. (A hengeres öntőformák belső átmérője 16 mm, magasságuk 7-11 mm.) A megszilárdult üveget 16, ill. 12 órás lágyításnak vetettük alá programvezérelt temperálókályhában.

Az öntőformából kikerült üveghengereket az optikai vizsgálatokhoz mindkét körfelületükön poliroztuk. Az F 40-es és F 28-as vizálló papíron végzett kézi csiszolás után a polirozást STUERS gyártmányu polirozó gépen, 28μ , 15μ , 7μ , 1μ és 1μ -nál kisebb átlagos szemcseméretű gyémántot tartalmazó pasztákkal öt fokozatban végeztük.

Az olvasztási és hőkezelési körülmények pontos betartásával a több sorozatban előállított minták lumineszcens szempontból azonos tulajdonságúak.

A kész üveg aktivátorkoncentrációja nem egyezik meg a bemért mennyiséggel, mivel az olvasztás során veszteségek lépnek fel. Ezért az üvegminták mangánkoncentrációját kémiai-analitikai módszerrel meghatároztuk. HF és HNO_3 keverékével 5 súly%-ig tudtuk a mangánt föltárni. Mivel nagyobb mangánkoncentrációkat is vizsgáltunk, új feltárási eljárást kellett bevezetnünk. Ez a következő lépésekből áll: kb 0,2 g-nyi, golyós malomban porított mintát 15-szörös mennyiségű Na_2O_2 -dal nikkeltégelyben összekevertünk. Bunsenláng fölött megkezdjük a keverék olvasztását. Mivel a Na_2O_2 igen erélyes oxidáló hatású, minden oxidálható anyagot a legmagasabb vegyértékállapotba hoz. A feltárás kb 15 percig tartott. Hűlés után a tégely tartalmát kb. 40°C -ra melegített vízben feloldottuk, és hígított salétromsavval a közeg pH-ját a savas tartományba toltuk el. Ezután az oxidáció teljessé tétele céljából 4-5 csepp 1 %-os ezüstnitrátot és kb. 1 g ammóniumperoxidiszulfátot adtunk hozzá. Ezt az oldatot kb. 5 percig forraltuk. A permanganát keletkezését az oldat lilulása jelezte. Kb. 1 órás állás után a pohár tartalmát kvantitativ mérőlombikba mostuk át. A mangántartalomtól függően megfelelő aliquotokat vettünk ki, és ezeket 100 ml-re egészítettük ki.

A mangántartalmat fotometriai módszerrel határoztuk meg. A méréseket SPEKTROMOM 201-es spektrofotométe-

ren végeztük. A kiértékelés $0,1n \text{ KMnO}_4$ -ból higitással nyert oldatokkal készült hitelesítési görbe alapján történt.

A mangán-meghatározás hibáját 3 %-ra becsüljük.

2.2. Mérőberendezések és mérési módszerek

2.2.1. Abszorpciómérés

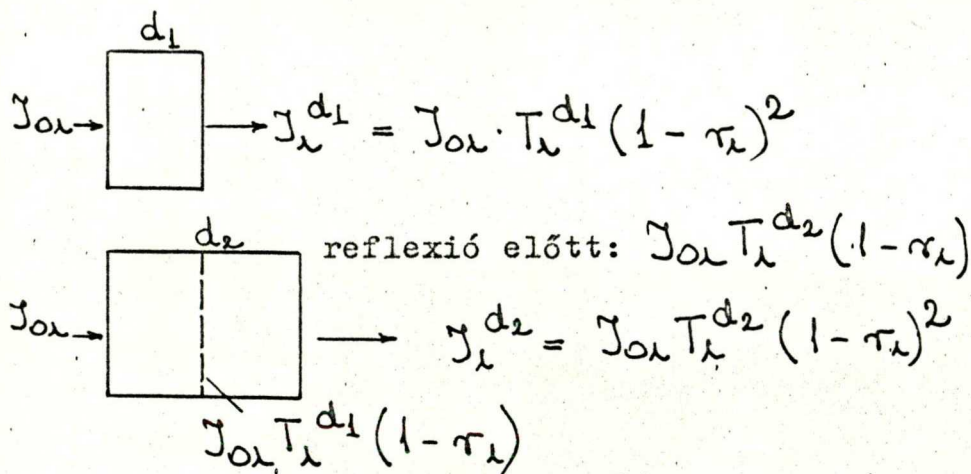
Az irodalomban üvegek esetén az abszorpciós ko-
efficiens helyett általában a transzmissziót (áteresz-
tőképességet) használják a fényelnyelés jellemzésére.
Planparalel réteg és párhuzamos fénynyaláb esetén $T = \frac{I}{I_0}$
definíció szerint, ahol I_0 a sugárzás intenzitása az
abszorbeáló rétegen való áthaladás előtt, I az áthala-
dás után. /pl. 44/.

Homogén, planparalel lapokkal határolt anyagra
eső sugárnyaláb minden fázishatáron reflektálódik, az
anyag belsejében részben abszorbeálódik, részben szó-
ródik. A reflexiós veszteségek gázok, vagy kis koncent-
rációju oldatok esetén jól ismert kísérleti módszerek-
kel messzemenően eliminálhatók. Átlátszó szilárd anya-
goknál (mint az üvegek is) nem ez az eset. Ekkor a fá-
zishatárokon fellépő reflexiós veszteségeket úgy eli-
minálhatjuk, ha (legalább két) különböző rétegvastag-
ság esetén megmérjük az abszorbeáló anyag transzmisz-
zióját /45/.

Essen d vastagságu planparalel üveglemezre merőlegesen $J_{0\lambda}$ intenzitású párhuzamos fénynyaláb. Az elülső felületen $\tau_\lambda J_{0\lambda}$ törtrész reflektálódik, $J_\lambda = J_{0\lambda}(1 - \tau_\lambda)$ behatol az üvegbe. A második határfelületig az intenzitás $J'_\lambda = J_\lambda T_\lambda^d$ -re csökken (T_λ^d a d rétegvastagságra vonatkozó valódi transzmisszió), végül az újabb reflexió miatt a kilépő fény intenzitása (a szekunder reflexiókat és a szóródást elhanyagolva):

$$J_\lambda^d = J'_\lambda(1 - \tau_\lambda) = J_\lambda T_\lambda^d(1 - \tau_\lambda) = J_{0\lambda} T_\lambda^d(1 - \tau_\lambda)^2$$

Ha két különböző (d_1 és d_2) rétegvastagságu minta transzmisszióját mérjük meg:



Definíció szerint:

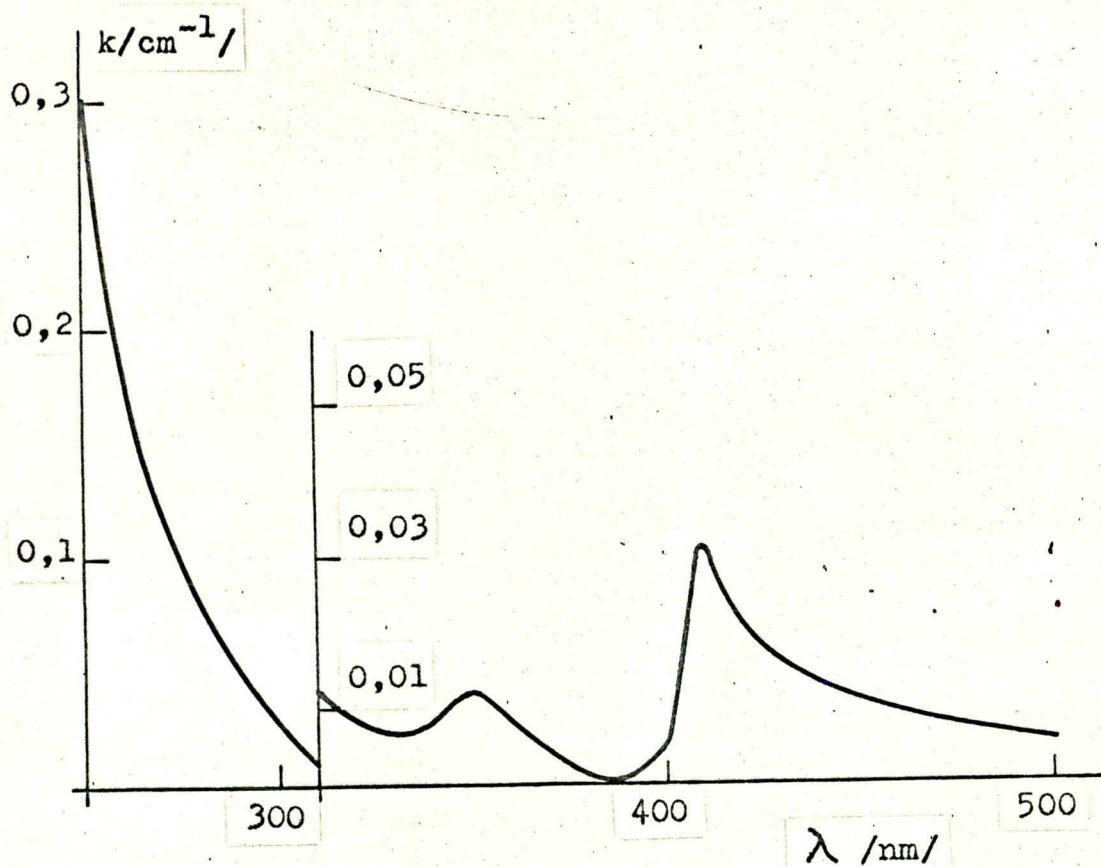
$$T_\lambda(d_2 - d_1) = \frac{T_\lambda^{d_2}}{T_\lambda^{d_1}},$$

amiből:

$$T_\lambda(d_2 - d_1) = \frac{J_\lambda^{d_2} \cdot J_{0\lambda}}{J_\lambda^{d_1} \cdot J_{0\lambda}} = \frac{T_\lambda^{*d_2}}{T_\lambda^{*d_1}}$$

Azaz a d_2 - d_1 vastagságu réteg valódi transzmissziója a d_2 , ill. d_1 rétegvastagságu minták közvetlenül mérhető, levegőre vonatkoztatott transzmissziójának hányadosaként adódik.

Az üvegminták transzmissziójának mérését OPTICA MILANO CF 4 DR regisztráló spektrofotométeren végeztük. Mivel a minták abszorpcióképessége a látható tartományban igen kicsinek bizonyult, (lásd 12. ábra) az esetleges inhomogenitások okozta hiba kiküszöbölésére a gyári



12.ábra. $\text{MgO} \cdot 2\text{PO}_3$:1,94 súly% Mn összetételű üveg abszorpciós spektruma szobahőmérsékleten.

reflexiómérő feltétet használtuk.

Az abszorpciós koefficienszt a

$$k_{\lambda} = \ln \frac{I}{T_{\lambda}(d_2 - d_1)} \cdot \frac{1}{d_2 - d_1}$$

összefüggés alapján számoltuk.

2.2.2. Az excitációs spektrumok felvétele

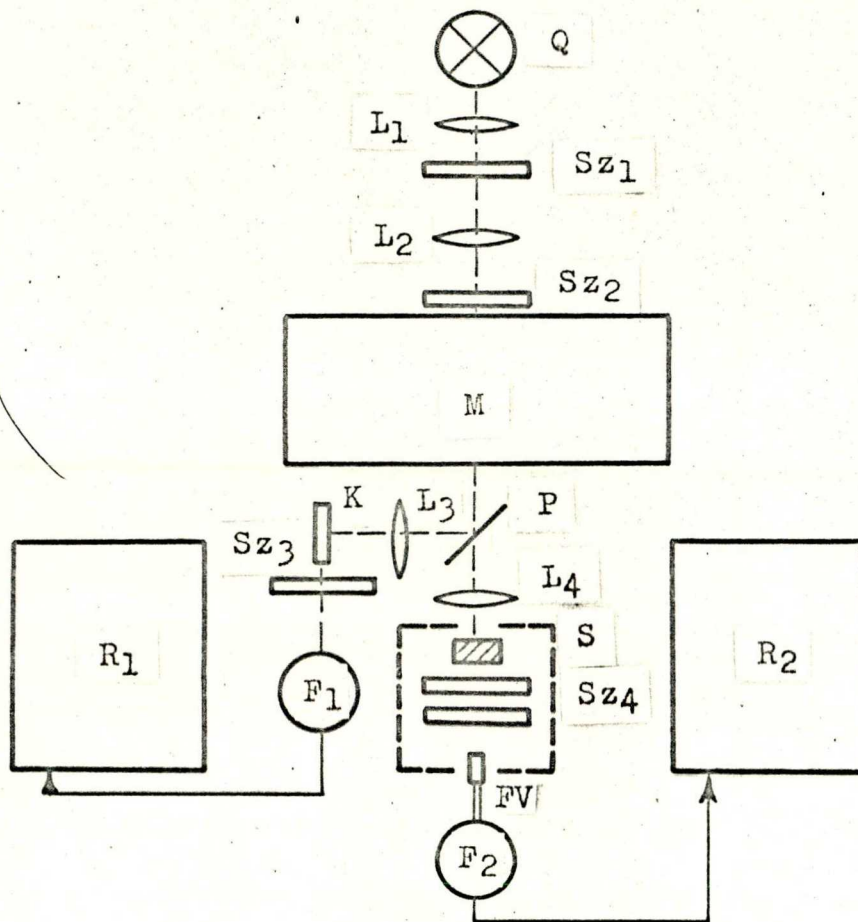
Az excitációs spektrum meghatározása során egyidejűleg kell mérni a gerjesztő és az emittált fénysugár-
erőt.

A termoelemmel történő mérés legfőbb akadálya a
detektor kis érzékenysége és nagy időállandója. Fotoe-
lektronsokszorozó, ill. fotocella használata esetén az
egyetlen kényelmetlenséget a detektor hullámhossztól
függő érzékenysége okozza. CHRISTENSEN és AMES felhív-
ja a figyelmet arra, hogy termoelemeknél is felléphet
az érzékenység kismértékű hullámhosszfüggése /46/. Egy
szellemes megoldás, amely áthidalja a detektor hullám-
hossztól függő érzékenységéből adódó nehézségeket,
VAVILOV törvényén alapul /pl.1/. BOWEN /47/ alkalmazta
először a fluoreszkáló oldat - fotocella kombinációt,
amelynek érzékenysége - abban a hullámhossztartomány-
ban, amelyben az oldat kvantumhatásfoka állandó - füg-
getlen a gerjesztő hullámhossztól, és több nagyságrend-
del nagyobb, mint a termoelemé. Az így kialakított
"kvantumszámlálók" megfelelő oldatok, ill. foszforok

alkalmazásával elég széles spektrumtartományban használhatók.

Üvegmintáink excitációs spektrumainak felvétele során a gerjesztő kvantumáram mérésére "kvantumszámlálót" használtunk. Mivel korábbi méréseink szerint a vörös emissziós sáv relatív kvantumeloszlása a gerjesztő hullámhossztól függetlennek adódott, megfelelő szűrők alkalmazásával az emittált kvantumáramot mérhettük fotoelektronsokszorozóval anélkül, hogy hitelesítése szükségessé vált volna.

A házilag összeépített mérőberendezésben (13. ábra) gerjesztő fényforrásként XBO 500-as nagynyomású xenonlámpát (Q) használtunk, melynek fényét az Sz_1 folyadékszűrőn ($62,5g CuSO_4 \cdot 5H_2O / 500 ml H_2O$) és Sz_2 üveg-szűrőn (UG1, ill. BG12) keresztül az L_1 és L_2 lencsék vetítették a SPM 2-es kvarcprizmás monokromátor (M) belépő részére. A monokromátorból kilépő spektrálisan bontott fény egy részét a P kvarclemez és az L_3 kvarclencse 2 mm-es kvarcküvetében (K) lévő alkoholos fluoreszcenciaoldatra irányította. Az oldat fluoreszcenciafényét a gerjesztés irányára merőlegesen, keresztezett szűrőn (Sz_3 : OG1) keresztül ZEISS M10FS25 fotoelektronsokszorozó mérte (F_1). A gerjesztő fény nagyobb részét az L_4 kvarclencse vetítette az S mintára. Az emittált fényt fényvezetővel (FV) vittük az 1P21 típusú RCA fotoelektronsokszorozóra (F_2). Ennek a megoldásnak a könnyű kezelhetőségen és biztos fényzáráson kívül további elő-



13.ábra. Az excitációs spektrumok mérésére használt berendezés vázolata.

nye, hogy az Sz₄ szűrőkombináció (OG1 + fluoreszceint és pikrinsavat tartalmazó zselatinszűrő) mellett maga a fényvezető is kereszttezett szűrőként szerepel. A fotoelektronsokszorozók áramát ZEISS G1B1 típusu "Kompensationsschreiber"-ek (R₁ és R₂) detektálták. A szinkronizálást közös jeladó biztosította.

Az alkoholos fluoreszcein oldat a 320 nm- 500 nm-es spektrumtartományban alkalmas kvantumszámlálóként,

mivel kvantumhatásfoka - hosszuhullámu abszorpciós maximumáig - független a gerjesztő hullámhossztól /1/. Ezek alapján az excitációs spektrumot az

$$Exc(\lambda) = \frac{J_s(\lambda)}{J_\mu(\lambda)} (T_c(\lambda) - T_\mu(\lambda))$$

képlet alapján számoltuk, ahol J_s a minta, J_μ a fluoreszcencia lumineszcencia fényáramával arányos fotoáram,

T_μ a fluoreszcenciával, T_c pedig az oldószerral töltött kűvetta levegőre vonatkoztatott transzmissziója.

A transzmisszió méréseket SPEKTROMOM 201-es kvarcprizmás spektrofotométeren végeztük.

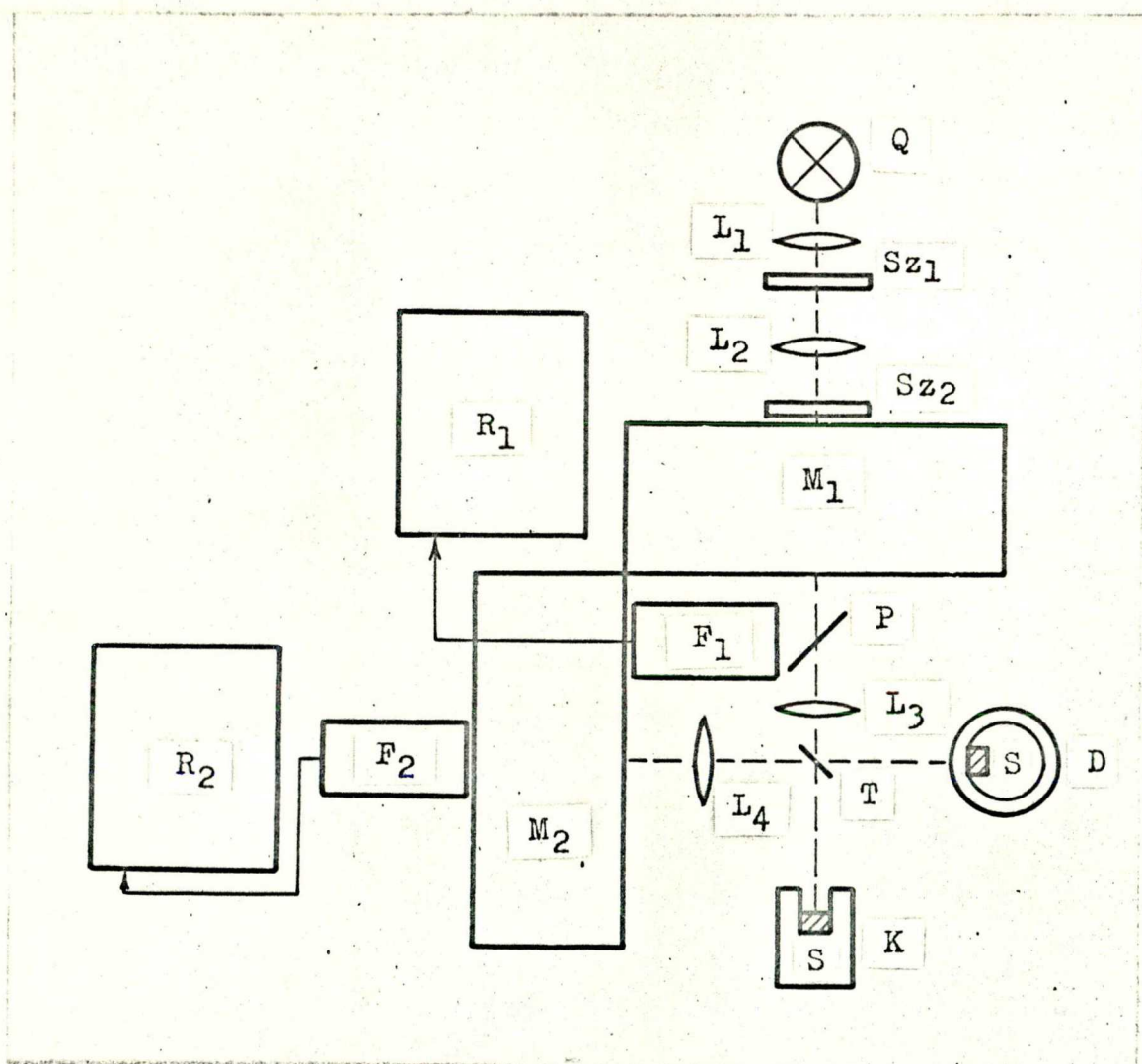
2.2.3. Az emissziós spektrumok felvétele

Az emissziómérést házilag összeállított spektrofotométeren végeztük, amely fotoelektromos módszerrel, monokromátor, fotoelektronsokszorozó és regisztráló felhasználásával -180°C és $+500^\circ\text{C}$ közötti méréseket tett lehetővé.

2.2.3.1. Az optikai rendszer

Az optikai rendszer vázlatát a 14. ábra mutatja. A gerjesztő fényforrásként (Q) szolgáló HBO 200, ill. XBO 500-as nagynyomású lámpák fényét az Sz₁ folyadék-szűrőn (62,5g CuSO₄·5H₂O / 500 ml H₂O) és a gyári előírás szerinti Sz₂ üvegszűrőn (UG1, ill. BG12) kereszt-

tül az L_1 és L_2 lencsék irányították az SPM 2-es kvarcprizmás monokromátor (M_1) belépő részére. A monokromátor kilépő részét az L_3 kvarclencse képezte le a T tükör beiktatásával, ill. anélkül a D kriosztátban, ill. a K kályhában elhelyezett S minta elülső felületére. A gerjesztő fény egy részét a fényutba helyezett P kvarclemez ZEISS M10FS25 fotoelektronsokszorozóra (F_1) veti -



14. ábra. Az emissziós spektrumok mérésére használt berendezés vázolata.

tette, amely elé fénygyengítőt és fluoreszcenciával színezett műanyag lapot tettünk. (Az ábrán nem jelöltük.) Az L_4 lencse a minták lumineszcenciafényét közvetlenül, ill. a T tükrön keresztül az M_2 üvegprizmás SPM2-es monokromátor belépő részére vetítette. A spektrálisan bontott fluoreszcenciafény intenzitását EMI 9558 AQ típusu fotoelektronsokszorozó (F_2) mérte. A gerjesztő, ill. lumineszcencia fényárammal arányos fotoáramokat szimultán működtetett ZEISS G1B1 regisztrálók (R_1 és R_2) detektálták.

2.2.3.2. A fotoelektronsokszorozók

Egy fotoelektronsokszorozóval detektálható legkisebb fényjel nagyságát a sötétáram és a sötétzaj szabja meg. A sötétáram keletkezésének okai:

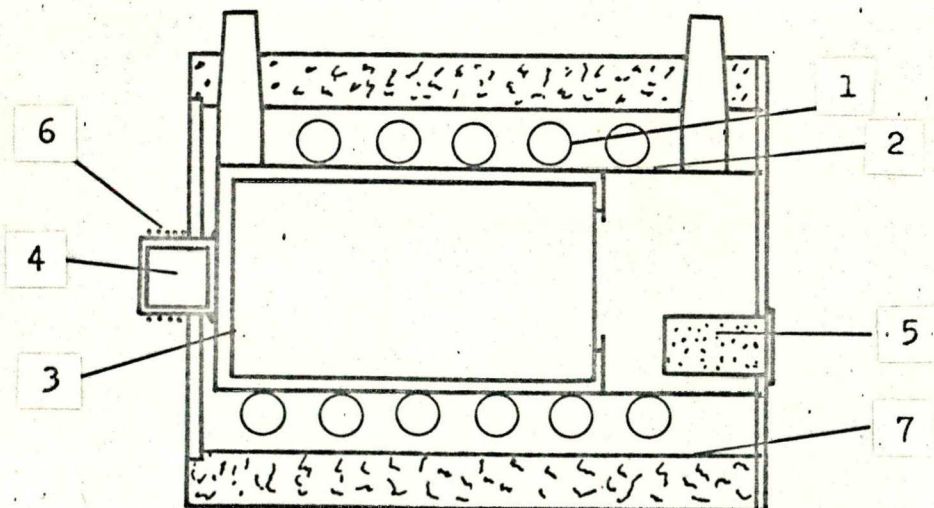
1. Termikus elektronok kilépése a fotokatódból, ill. a dinódákból. Ez a komponens erősen hőmérsékletfüggő.
2. Kozmikus sugárzás, az üvegbura rádióaktív sugárzása és fluoreszcenciája, valamint pozitív maradékgáz ionok által a katódból vagy a dinódákból kiváltott elektronok.
3. A téremisszió.
4. Egyéb okok. (Pl. szigetelési hibák.)

A sötétáram 2., 3. és 4. pontban említett összetevői hőmérsékletfüggetleneknek tekinthetők.

A vörösérzékeny fotokatóddal rendelkező PES-k ese-

tében (s ilyen az EMI 9558AQ is) a termikus sötétáram relative nagy, és így elsősorban ez határozza meg a sötétáram nagyságát. Hűtéssel vagy elektrosztatikus, ill. mágneses defokuszálással jelentősen csökkenthető a sötétáram és ezzel a sötétzaj is /48,49/. Mivel a FES kvantumhatásfoka a kérdéses hőmérsékleti tartományban gyakorlatilag változatlan marad, a hűtéssel jelentős mértékben javítható a jel/zaj viszony /50/. A mérendő igen kicsiny lumineszcenciaintenzitások esetünkben is szükségessé tették a FES hűtését.

Az általunk tervezett hűtőrendszer (15. ábra) a FES teljes felületét egyenletesen és elég gyorsan hűti, a hőmérsékletet akár több napig is állandó értéken tartja úgy, hogy a FES-n és az ablakon párasodás nem



15. ábra. A folyadékűtésű fotoelektronsokszorozó-ház metszete.

lép fel.

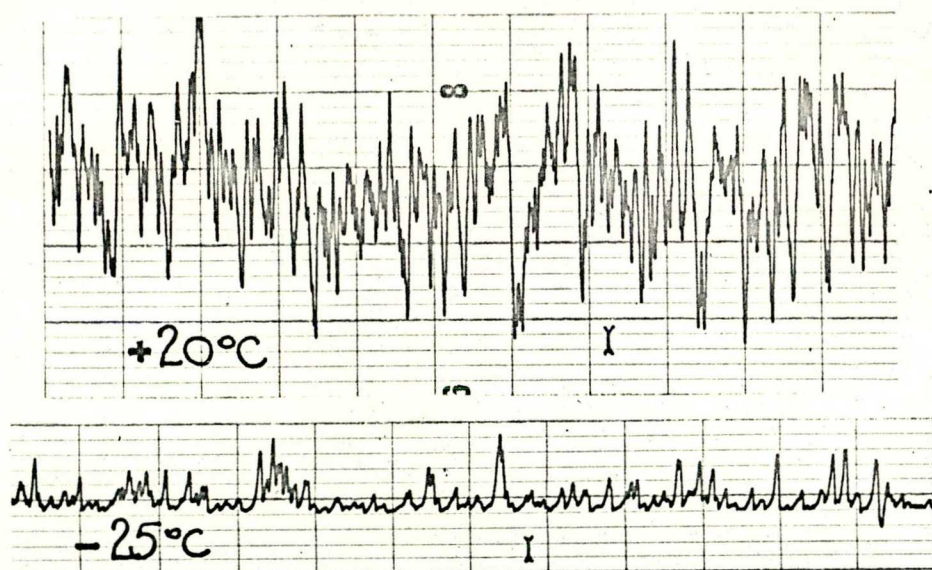
A vörösréz csőkigyóban (1) keringő hűtőfolyadék (50 % denaturált szeszt tartalmazó vizes oldat) a belül mattfekete vörösréz hengert (2) -25°C -ra hűti le. A hengert szintén vörösrézből készült körlemez (3) zárja le, amelyen mindössze akkora nyílás van, hogy az evakuált kettős kvarcablakon (4) belépő fényt ne blendézze le. Így a FES-t és az osztólánc ellenállásait mindenütt mattfekete, hideg felület veszi körül. A hőátadás főleg a viszonylag jól lezárt térben jelenlévő levegő közvetítésével (konvekció útján) jön létre. Mivel a henger hamarabb éri el a levegőben lévő vizgőz kondenzációs hőmérsékletét mint a FES, a víz a henger falán csapódik le és fagy meg. A szilikagéllal töltött szárítópatron (5) a hütendő tér páratartalmának alacsony értéken tartására szolgál. Az ablak páramentesítését 1 W teljesítményű fűtőspirál (6) biztosítja, amely a külső kvarc lemez hőmérsékletét a vizgőz kondenzációs hőmérséklete felett tartja. A fűtőt teljesítményt kísérletileg határoztuk meg. A jobb hőszigetelés biztosítására a hűtőrendszert PVC-cső (7) belsejében helyeztük el és kb. 5 cm vastag szigetelő réteggel borítottuk.

A FES osztóláncára kapcsolt feszültséget EMG 1842B típusu stabilizált tápegység szolgáltatta. A mérések alatt a tápfeszültség állandóságát digitális voltmérővel ellenőriztük. A hűtés eredményeképpen a FES sötétárnya



1020 V-os tápfeszültség mellett a szobahőmérsékletű $1,05 \times 10^{-9}$ A-ról $4,5 \times 10^{-11}$ A-ra csökkent. A sötétzaj amplitudójának csökkenését a 16. ábrán bemutatott regisztrátumok szemléltetik.

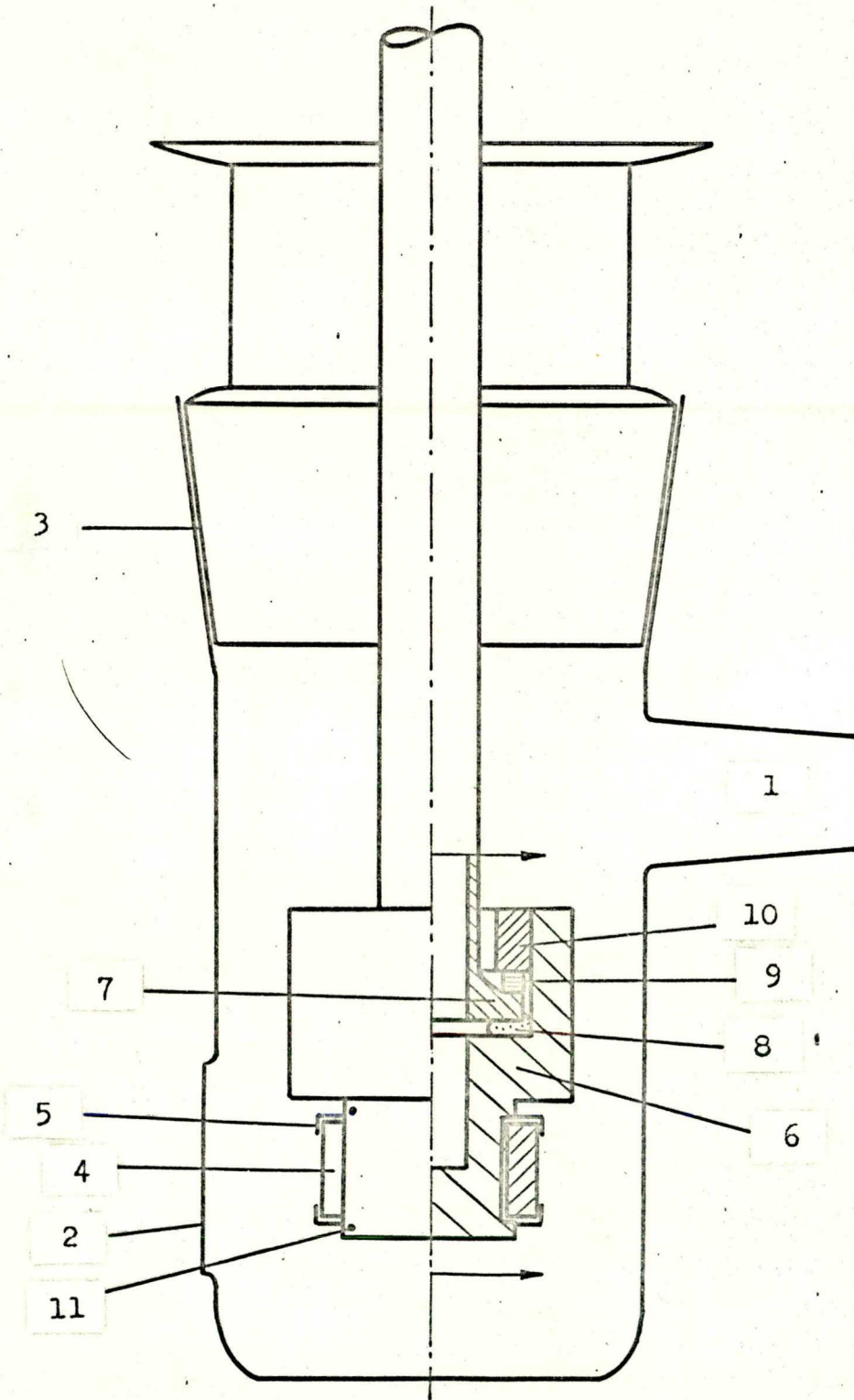
Az M10FS25 fotoelektronsokszorozóra jutó fény nagy intenzitása miatt a FES-t viszonylag alacsony feszültségen működtettük, így a sötétáram és zaj csökkentésére nem kellett figyelmet fordítanunk.



16.ábra. Az EMI 9558AQ sötétárama és -zaja szobahőmérsékleten és -25°C -on. (1skr = 10^{-11} A)

2.2.3.3. A kriosztát

A 17. ábrán vázolt kriosztátban cseppfolyós levegő használatával a minták hőmérsékletét szobahőmérséklettől -180°C -ig tudtuk változtatni. A vákuumcsatlako-



17.ábra. A kriosztát

zással (1), kvarcablakkal (2) ellátott széles üvegcsőből készült külső részbe vákuumzáró csiszolattal (3) helyezhető be a fém-üveg átmenetet tartalmazó mintatartó egység. A mintákat (4) vörösréz-ből készült, mechanikusan rögzíthető maszk (5) szorítja fel a sárgaréz-ből készült mintatartóra (6). Mivel kész fém-üveg átmenet nem állt rendelkezésünkre, a sárgaréz blokk és a kiperemezett és felcsiszolt pyrex üvegcső (7) közötti vákuumzáró csatlakozást HORWITZ és BOHM ötletét felhasználva saját készítésű indium O-gyűrűvel (8) biztosítottuk /51/. Az indium gyűrűt a (9) vörösréz alátétkarika és a (10) szorítócsavar préselte az üvegperem és a réztömb közé. A réztömb hőmérsékletét réz-konstantán termoelemekkel (11) mértük. A termofeszültségeket ORION-EMG TR-1651 tip. digitális voltmérővel detektáltuk. A jó hőkontaktus és a mintatartó nagy tömege miatt a minta hőmérsékletét a mintatartó hőmérsékletével azonosnak tekinthettük. A néhányszor 10^{-2} torr dinamikus vákuumot TUNGSRAM BP-5 rotációs szivattyu tartotta fenn. A nyomást MÜ-72 típusu PIRANI vákuummérővel mértük. A cseppfolyós levegő adagolását automata végezte.

2.2.3.4. A kályha

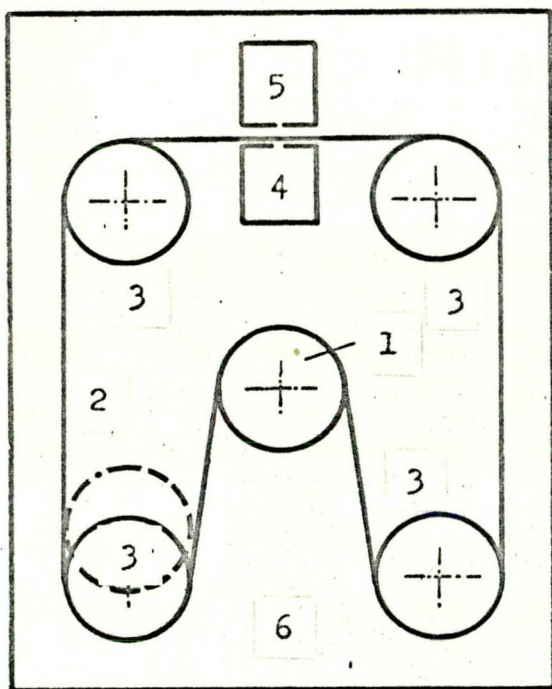
A szobahőmérséklet feletti mérésekre szolgáló mintatartó fűtőbetétjét 220V, 40W-os pákabetétből alakítottuk ki. A minta hőmérsékletét NiCr-Ni termoelemmel

mértük. A hőmérsékletszabályozást ejtőkengyeles hőmérsékletszabályozó végezte. Kis hőszcilláció elérése céljából a kívánt hőmérséklethez tartozó - empirikusan meghatározott - fűtőteljesítményt toroid transzformátorral állítottuk be. A hőmérsékletmérés és-szabályozás hibáját $\pm 5\%$ -ra becsüljük.

2.2.3.5. A hullámhosszadó

Az SPM2-es skálamegvilágító lámpájából - a monokromátor konstrukciós hibája következtében - annyi fény

jut a monokromátor belsőjébe, hogy ez, igen kicsiny lumineszcencia-intenzitások mérésekor már erősen zavaró. Ezért, és a mérések pontosabbá tétele érdekében a 18. ábrán vázolt automata hullámhosszadót készítettük el. A regisztráló hajtómotorja - kardán-tengelyek közvetítésével - a monokromátor hullámhosszdobjával szinkronban forog egy film-továbbító orsót (1).



18.ábra. A hullámhosszadó vázlat

A kb. 2 m hosszú, megvilágítás nélkül kifixált, végtelenített filmszalagot (2), amelyre a monokromátor hullámhossz-skáláját másoltuk át, alumínium lapra (6) felszerelt 4 db orsó (3) feszíti ki. A bejelölendő hullámhosszaknak a filmszalagon fekete tussal húzott vékony vonalak felelnek meg. A fototranzisztor és a mikrorelét működtető kétfokozatu tranzisztoros erősítő az alumínium lapra mereven rögzített, a szalag vezetésére szolgáló réssel ellátott fém tömbbe (4) van beépítve. A részlámpa (5) fényét az egyes hullámhosszaknak megfelelő tusvonalak szaggatják, s ennek következtében a regisztrálók markeradói 2, 5, ill. 10 nm-ként vízszintes vonalat húznak.

2.2.3.6. A mérőberendezés hitelesítése

A fotoelektromos mérési módszer alkalmazása esetén a $Q(\lambda)$ mérhető kvantumeloszlás és a $Q_{\mu}(\lambda)$ valódi kvantumeloszlás között fennáll:

$$Q(\lambda) = C(\lambda) Q_{\mu}(\lambda)$$

, ahol

a $C(\lambda)$ átviteli függvény a fotoelektronsokszorozó spektrális érzékenységét, a monokromátor és a leképező optikai rendszer transzmisszióját tartalmazza. Ismert színhőmérsékletű wolframlámpa emissziójának regisztrálásával ez az átviteli függvény meghatározható, azaz a mérőberendezés hitelesíthető. Spektrofotométerünket a

minták mindkét helyzetének (kályha, ill. kriosztát) megfelelően OSRAM W140/1 (2850°K színhőmórsóklotú) lámpával hitolosítottuk.

Az emisszió kvantumeloszlását ennek alapján a következő lépésekben határoztuk meg:

1. Regisztráltuk a spektrálisan bontott fluoreszcenciafényt detektáló FES fotoáramát és a gerjesztő fény intenzitásával arányos fotoáramot.

2. A két regisztrátumból meghatároztuk az egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott mért kvantumeloszlást.

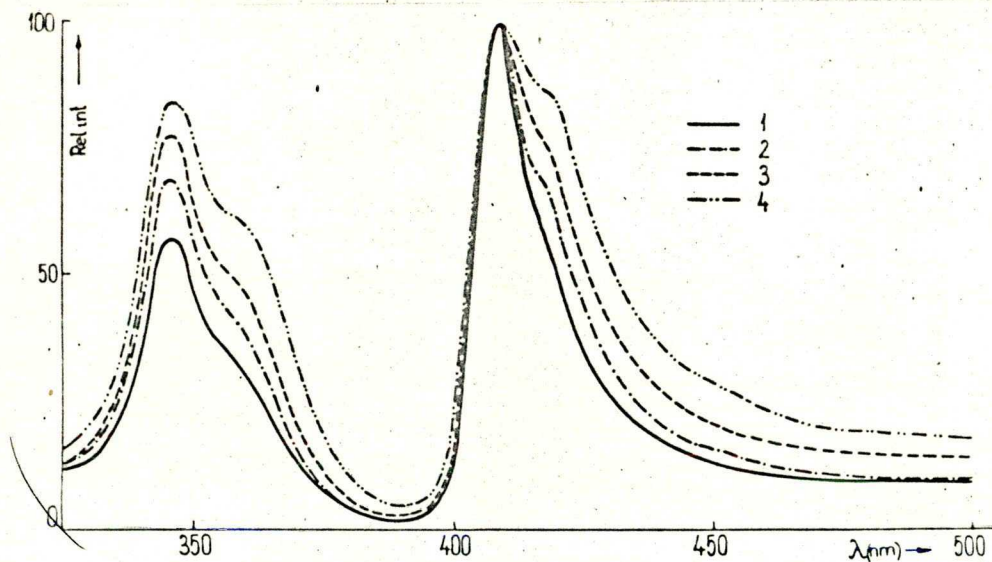
3. Az átviteli függvényvel való szorzás után kaptuk az emisszió kvantumeloszlását.

A görbe alatti területek - amelyeket planimetrálással határoztunk meg - az emittált kvantumok számával arányosak.

2.3. Mérési eredmények és értelmezésük

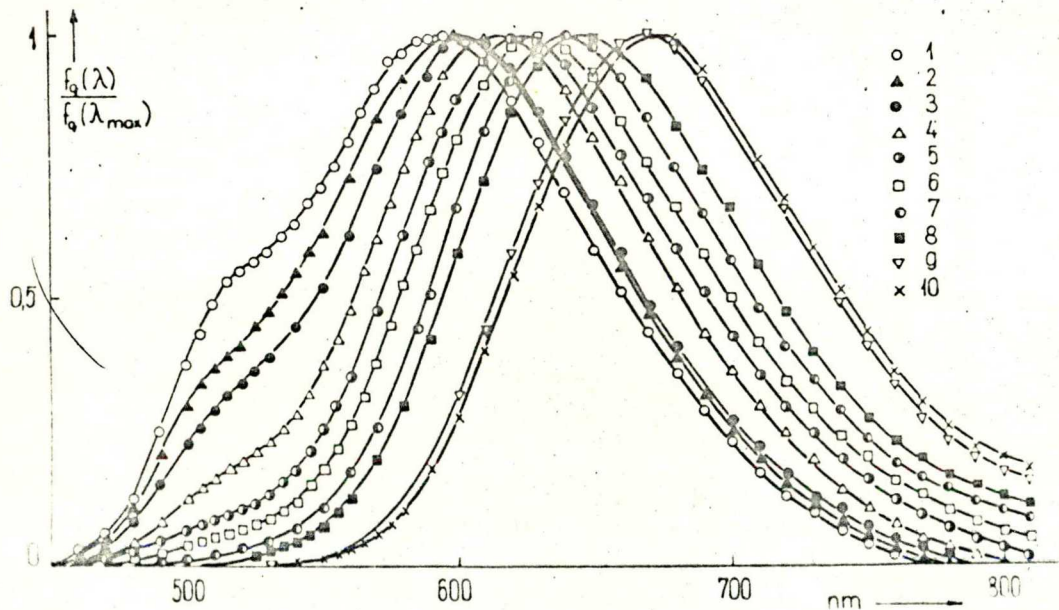
Az excitációs spektrumok felvétele előtt megvizsgáltuk, hogy adott üvegösszetétel és aktivátorkoncentráció esetén az emissziós spektrum függ-e a gerjesztő hullámhossztól. Méréseink szerint Hg-lámpa 366, 406 és 436 nm-es vonalcsoportjaival történő gerjesztés esetén az emissziós spektrumok vörös sávjának relativ kvantumeloszlása a gerjesztő hullámhossztól független. Ezért az Sz₄ szűrőkombinációt úgy kellett megválasztanunk,

hogy az csak ≈ 520 nm-től legyen áteresztő. Ez a SCHOTT OGI-es üvegszűrő és saját készítésű zselatinos üvegszűrők alkalmazásával érhető el. A vörös emissziós sávok gerjesztési spektrumait a 19. ábra adja. Az abszorpció spektrummal összehasonlítva, szembetűnő ezek nagyobb strukturáltsága. A koncentráció növelésével a gerjeszthetőségi sáv szélesség növekszik, de az egyes sávok spektrális helye változatlan marad. A 346 nm-es főmaximumhoz tartozó sáv intenzitása a 409 nm-es főmaximumu sávéhoz képest jelentősen megnő, és a mellékmaximumok is egyre kifejezettebbé válnak.



19. ábra. Az excitációs spektrumok koncentrációfüggése: (1) $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$: 0,1 suly% Mn; (2) : 1,6 suly% Mn; (3) : 3,8 suly% Mn ; (4) : 7,7 suly% Mn. A gerjesztés maximális sáv szélessége $< 5\text{Å}$.

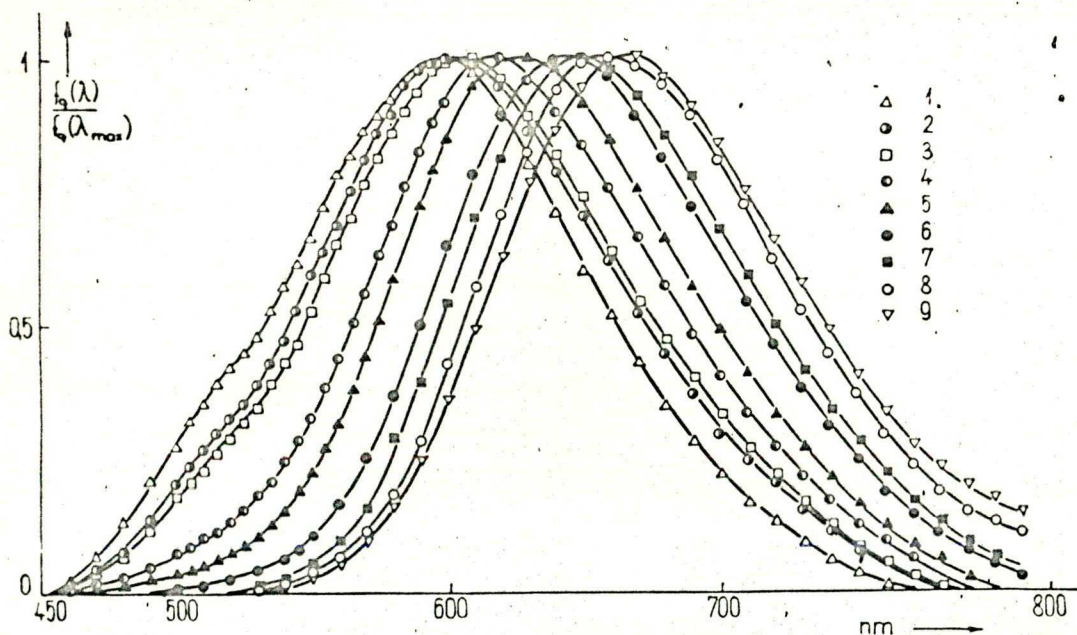
A vizsgált üvegminék világitásának színváltozása vizuálisan is megfigyelhető. Az aktivátorkoncentráció növelésével a lumineszcencia színe a zöldessárgától a mélyvörösre változik. A vizuálisan megfigyelhető színváltozást a kis mangántartalmú üvegek (aktivátorkoncentráció < 1 suly%) zöld emissziós sávjának fokozatos eltűnése, és a vörös emissziós sáv hosszuhulámok felé tolódása okozza (lásd 20. és 21. ábra). Az alapüveg összetételének megváltoztatása $MgO \cdot 2PO_3$ -ról $MgO \cdot 3PO_3$ -ra a mangán lumineszcenciájának koncentráció-



20. ábra. $MgO \cdot 3PO_3$: 0,07 suly% Mn (1); 0,47 suly% Mn (2); 0,79 suly% Mn (3); 1,60 suly% Mn (4); 2,31 suly% Mn (5); 3,09 suly% Mn (6); 3,80 suly% Mn (7); 4,22 suly% Mn (8); 6,29 suly% Mn (9); 7,70 suly% Mn (10) összetételű üvegek normált emissziós spektrumai szobahőmérsékleten. $\lambda_g = 410$ nm

függésében nem okoz lényeges eltérést. Foszfát üvegek emissziós spektrumában zöld sávról mindezideig egyetlen szerző sem számolt be. Ennek feltehetően az az oka, hogy a kis aktivátorkoncentrációju minták emissziója rendkívül gyenge. Igen érdekes, hogy magnézium-metafoszfát üvegeink zöld emissziós sávjának spektrális helyzete (maximum 520 nm környékén) jól megegyezik a szilikát üvegek zöld sávjának spektrális helyzetével (vö. pl. 7. és 8. ábra).

A kis aktivátorkoncentrációju minták esetén az

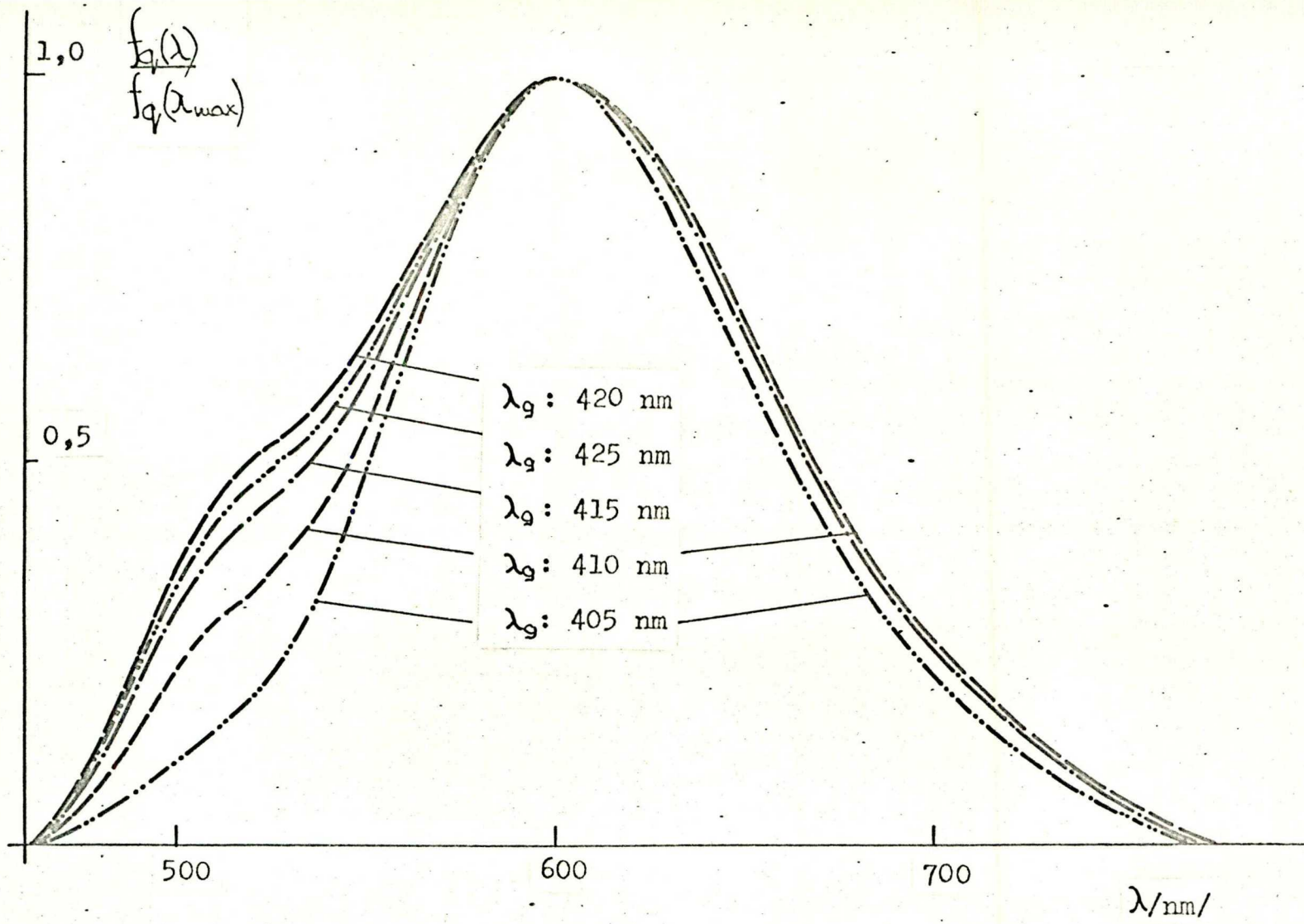


21. ábra. $\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$: 0,10 suly% Mn (1); 0,56 suly% Mn (2); 0,67 suly% Mn (3); 1,94 suly% Mn (4); 3,13 suly% Mn (5); 4,12 suly% Mn (6); 5,03 suly% Mn (7); 6,20 suly% Mn (8); 8,16 suly% Mn (9); összetételü üvegek normált emissziós spektrumai szobahőmérsékleten. $\lambda_0=410$ nm

emisszió kvantumeloszlása a gerjesztő hullámhossztól függőnek bizonyult (22. ábra). A gerjesztés hullámhosszát 405 nm-től kezdődően folytonosan növelve, a zöld sávnak a vöröshöz viszonyított intenzitása kezdetben nő, a 420 nm-es gerjesztés környékén éri el a maximumot, majd csökken. Ez azt mutatja, hogy a két sáv gerjeszthetősége nem azonos. Ezirányú méréseink teljesebbé tétele érdekében a zöld sáv gerjesztési spektrumainak felvételét tervezzük.

A két emissziós sáv jelenléte és tulajdonságai alapján TURNER mangánnal aktivált szilikát üvegek emissziója koncentrációfüggésének értelmezésére javasolt magyarázata foszfát üvegekre is alkalmazhatónak látszik. Eszerint az aktivátorkoncentráció növekedése Mn^{2+} ion-párok, ill. -csoportok kialakulásához vezet, amelyek újfajta, a vörös lumineszcenciáért felelős emittáló centrumként szerepelnek. Ilyen asszociátumok képződését az abszorpciós spektrumok megváltozásának kell kísérnie. Excitációs spektrumaink koncentrációfüggése ezt az elképzelést az abszorpció oldaláról is megerősíteni látszik.

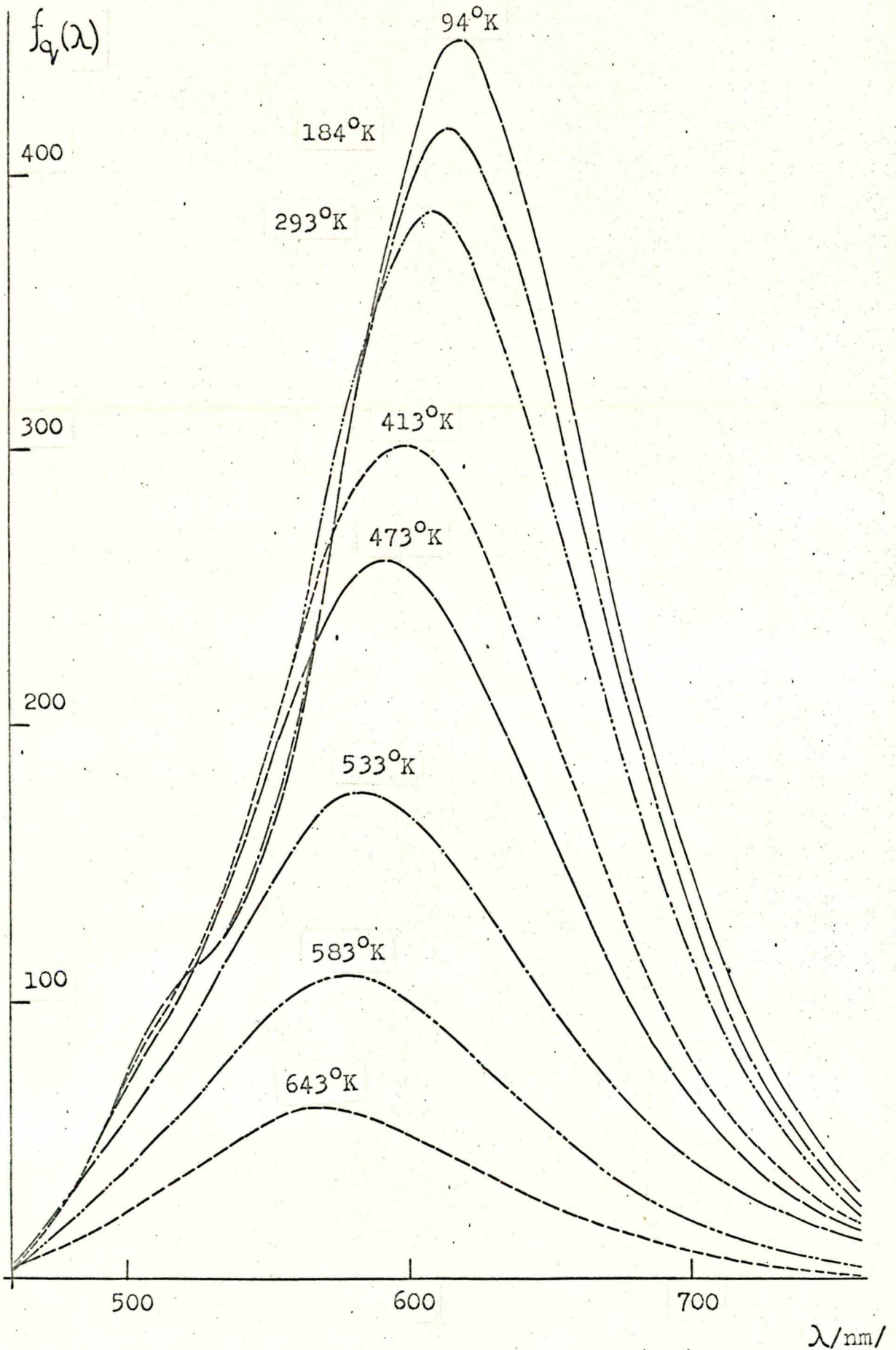
A koncentrációváltozás hatására bekövetkező nagymértékű spektrális eltolódás értelmezésére azonban más hipotézisek is elképzelhetők (pl. rezonanciás energiaátadás). A legjobban használható hipotézis kiválasztásához segítséget nyújthat az emisszió hőmérsékletfüggésének vizsgálata.



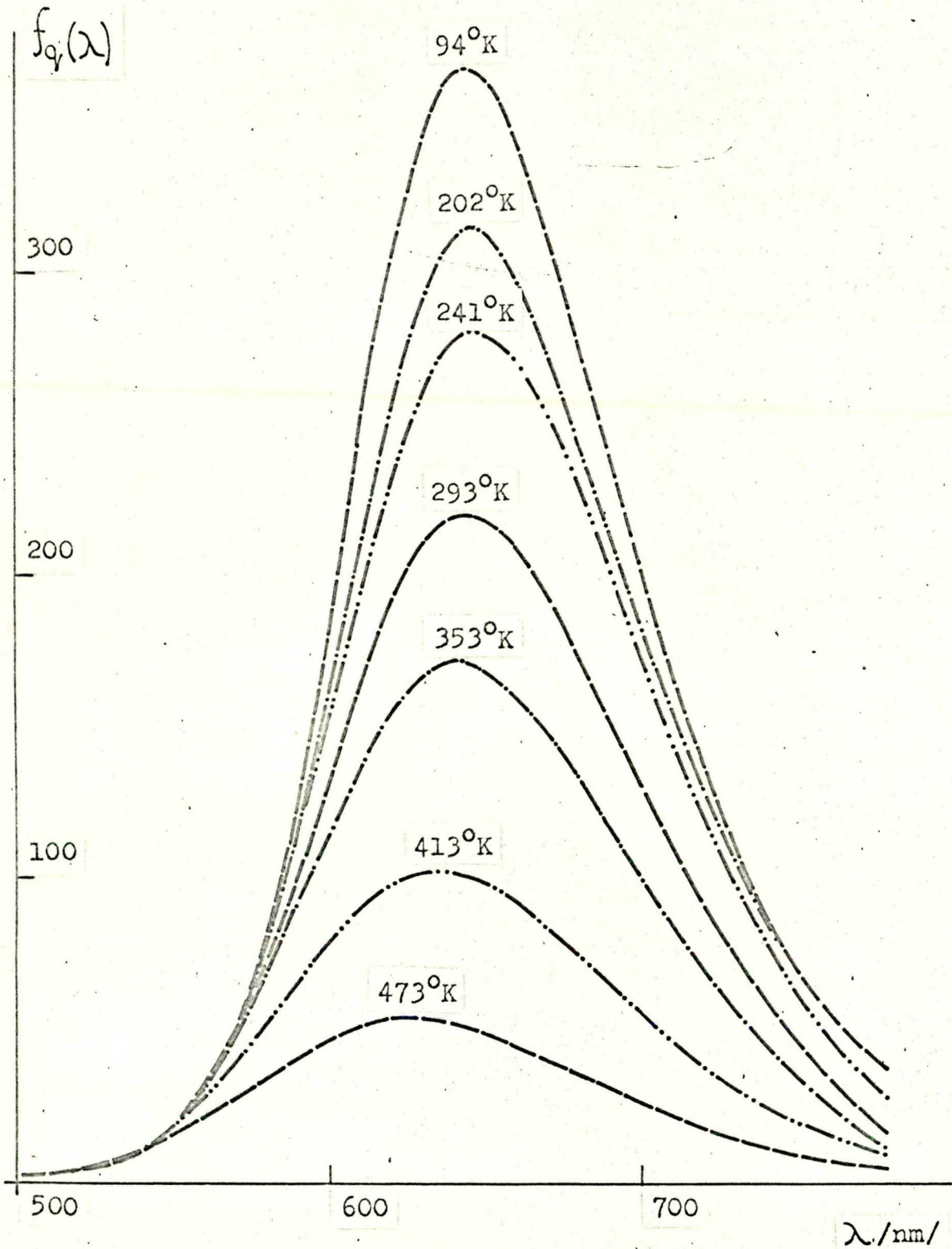
22.ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$:0,47 súly% Mn összetételű üveg emissziójának változása a gerjesztő hullámhossztól függően.

Ahhoz, hogy az emisszió intenzitásának hőmérsékletfüggése mellett az emisszió kvantumeloszlásának változását is nyomon követhessük, minden vizsgálati hőmérsékleten fel kellett vennünk a teljes emissziós spektrumot. Az egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumok planimetrálásával nyertük az integrált emisszióintenzitásokat.

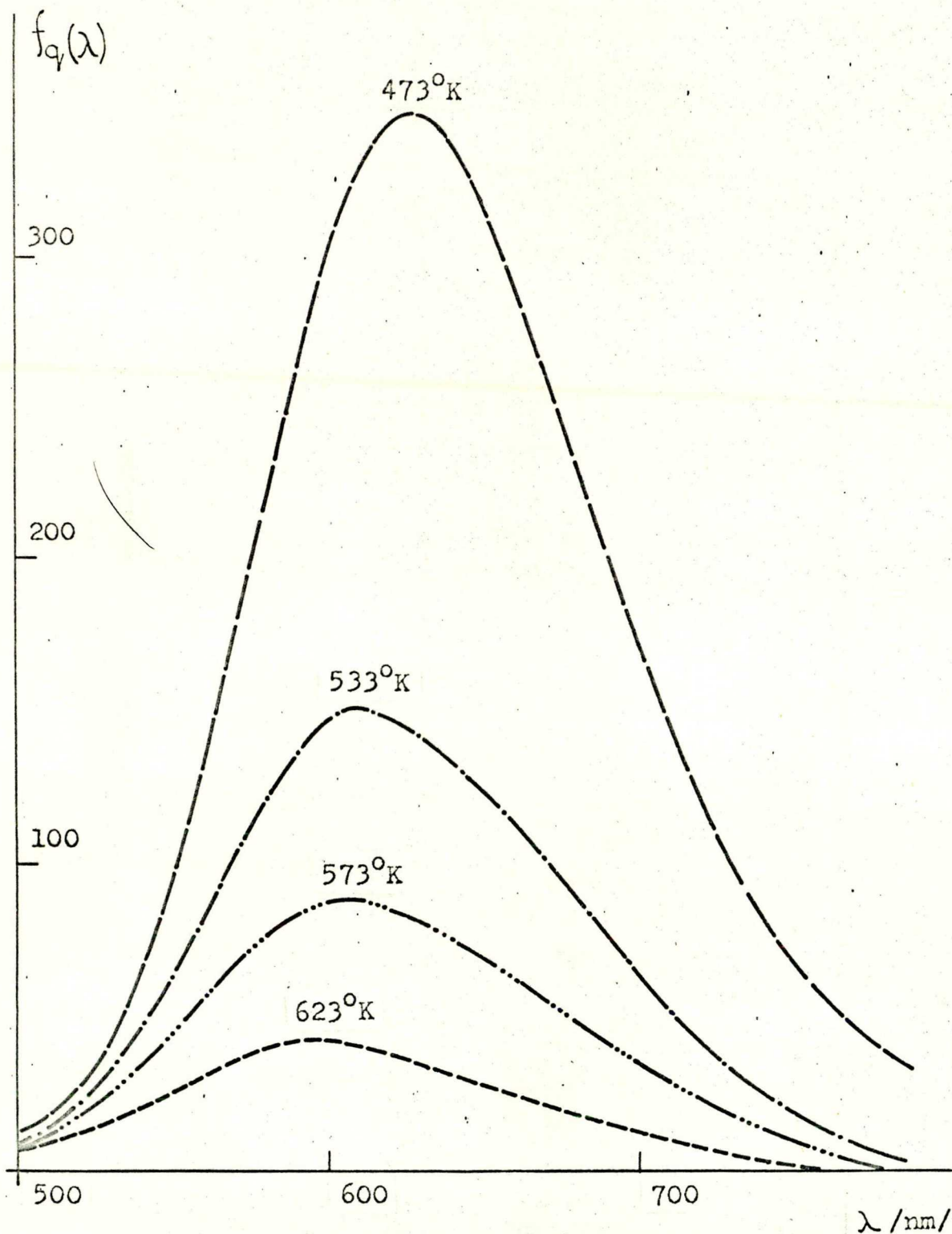
A 23., 24.a,b, ill. 25.a,b ábrák a 0,79; 3,80, ill. 13,80 súly% Mn^{2+} -t tartalmazó, $MgO \cdot 3P_2O_5$ összetételű üvegek különböző hőmérsékleteken felvett, egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumait adják. A lumineszcencia intenzitása a hőmérséklet csökkenésével nő. Az intenzitásváltozás mértékét a koncentráció igen jelentősen befolyásolja. A 26. ábra hat különböző aktivátorkoncentrációju minta hőmérsékleti kioltási görbéjét adja. Jól látható, hogy a mangántartalom növelése a félérték-hőmérsékleteket alacsonyabb hőmérsékletek felé tolja el. Ez az eredmény megegyezik PARKE /42/ megfigyelésével. Az emisszióintenzitás csökkenését alacsony hőmérsékleteken - amelyet PARKE $CaO \cdot P_2O_5$, $3Na_2O \cdot 7P_2O_5$ és $3ZnO \cdot 7P_2O_5$, valamint kalcium-metafoszfát üvegek esetében megfigyelt - az általunk vizsgált összetételekben, hőmérséklet- és koncentráció-tartományban nem tapasztaltuk. Ennek okát abban látjuk, hogy PARKE mérési módszerében (lásd 31. oldal) figyelmen kívül marad a hőmérséklet hatására bekövetkező spektrális eltolódás,



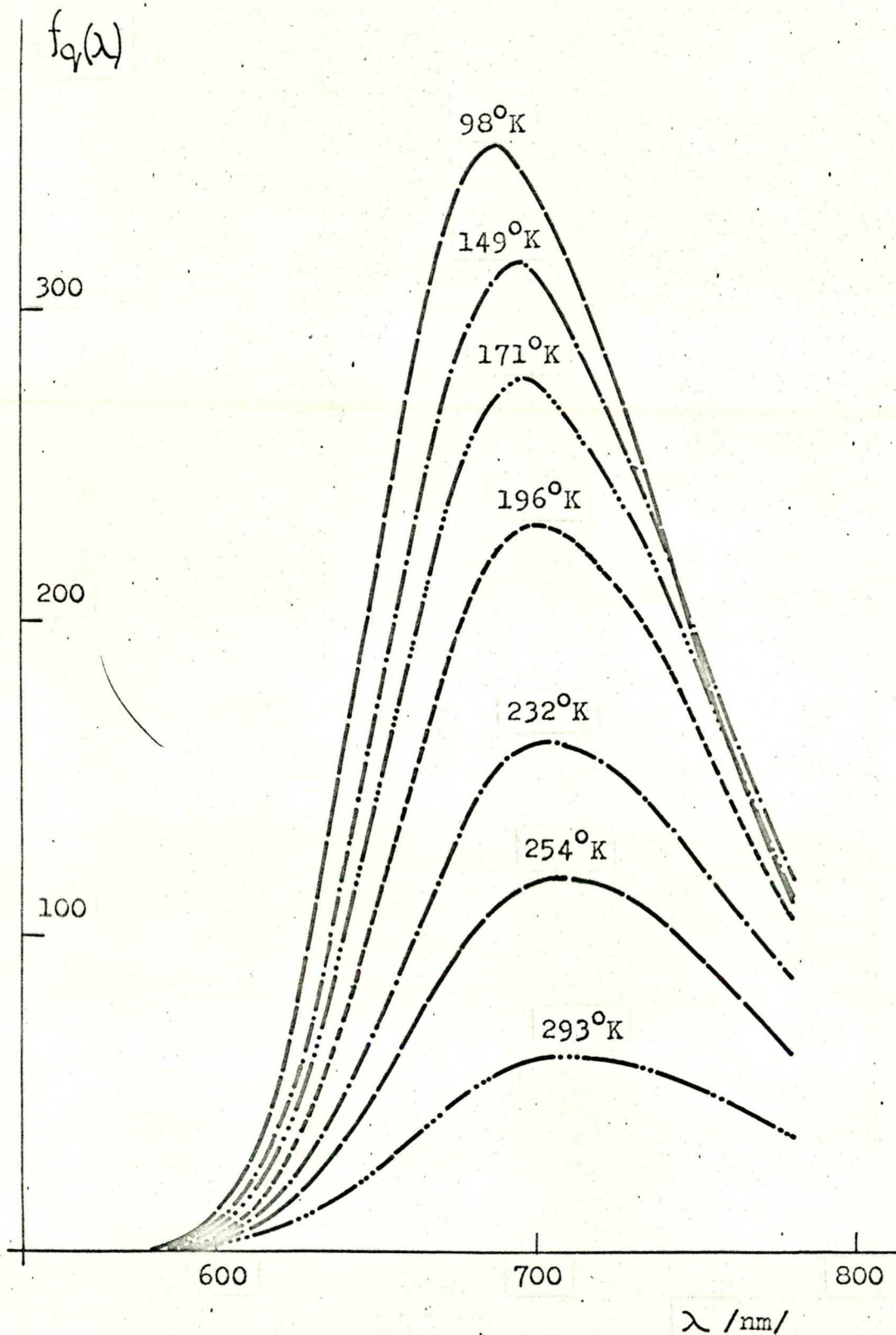
23. ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$; 0,79 súly% Mn összetételű üveg egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumai különböző



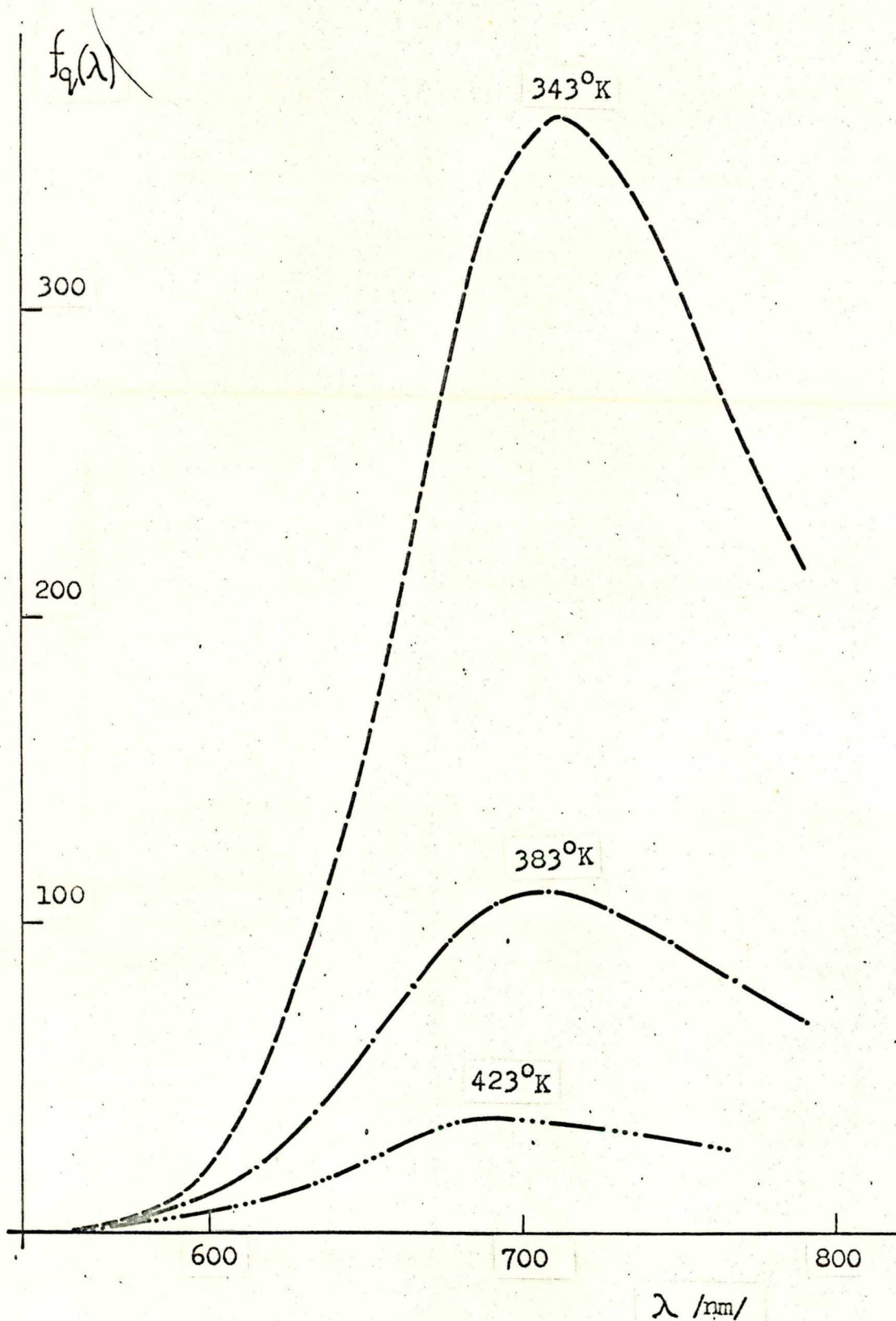
24.a ábra. MgO-3PO₃:3,80 suly% Mn összetételű üveg egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumai különböző hőmérsékleteken.



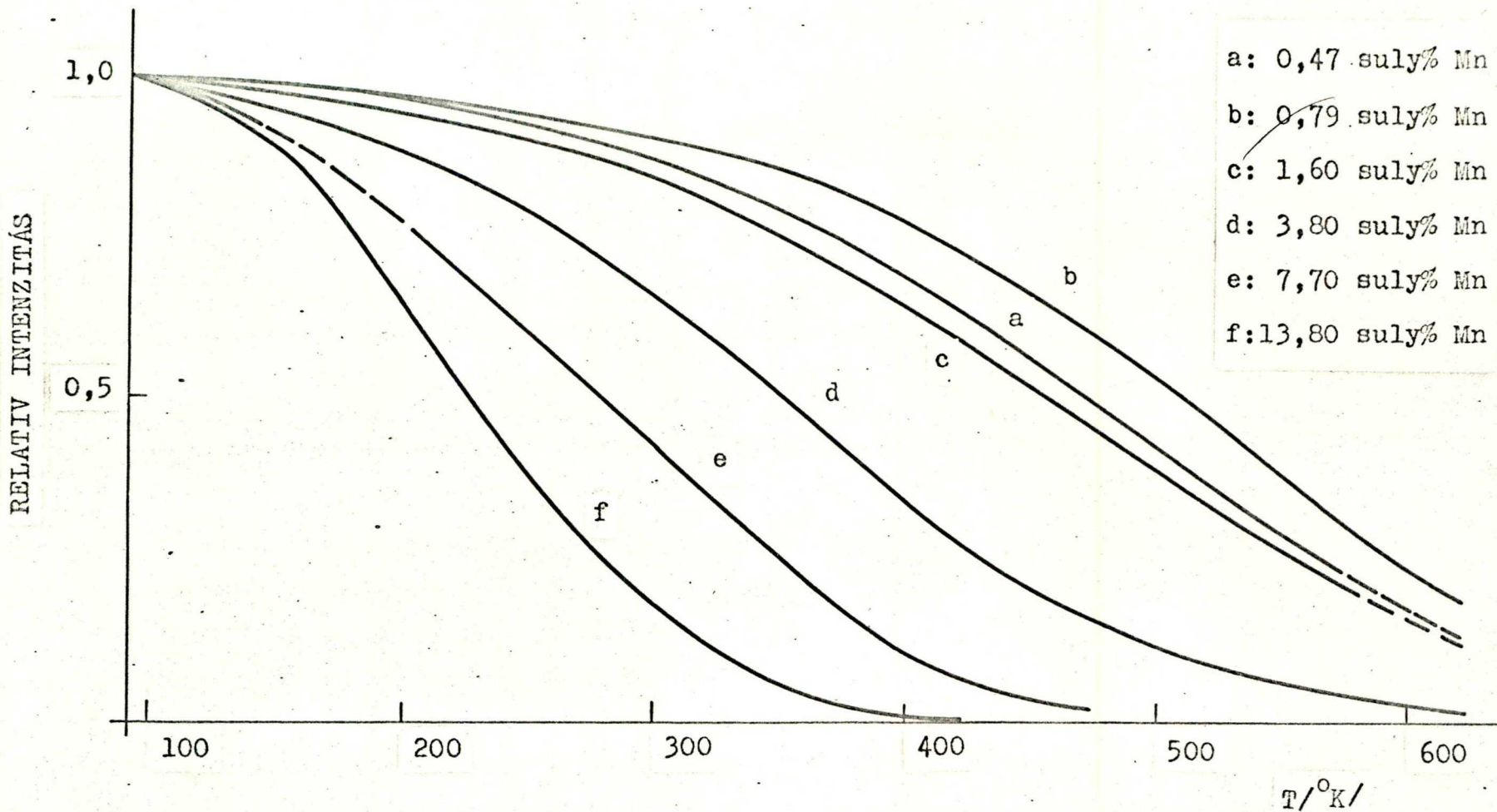
24.b ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$:3,80 súly% Mn összetételű üveg egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumai különböző hőmérsékleteken (folytatás) .



25.a ábra. $MgO \cdot 3PO_3$:13,80 suly% Mn összetételű üveg egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumai különböző hőmérsékleteken.



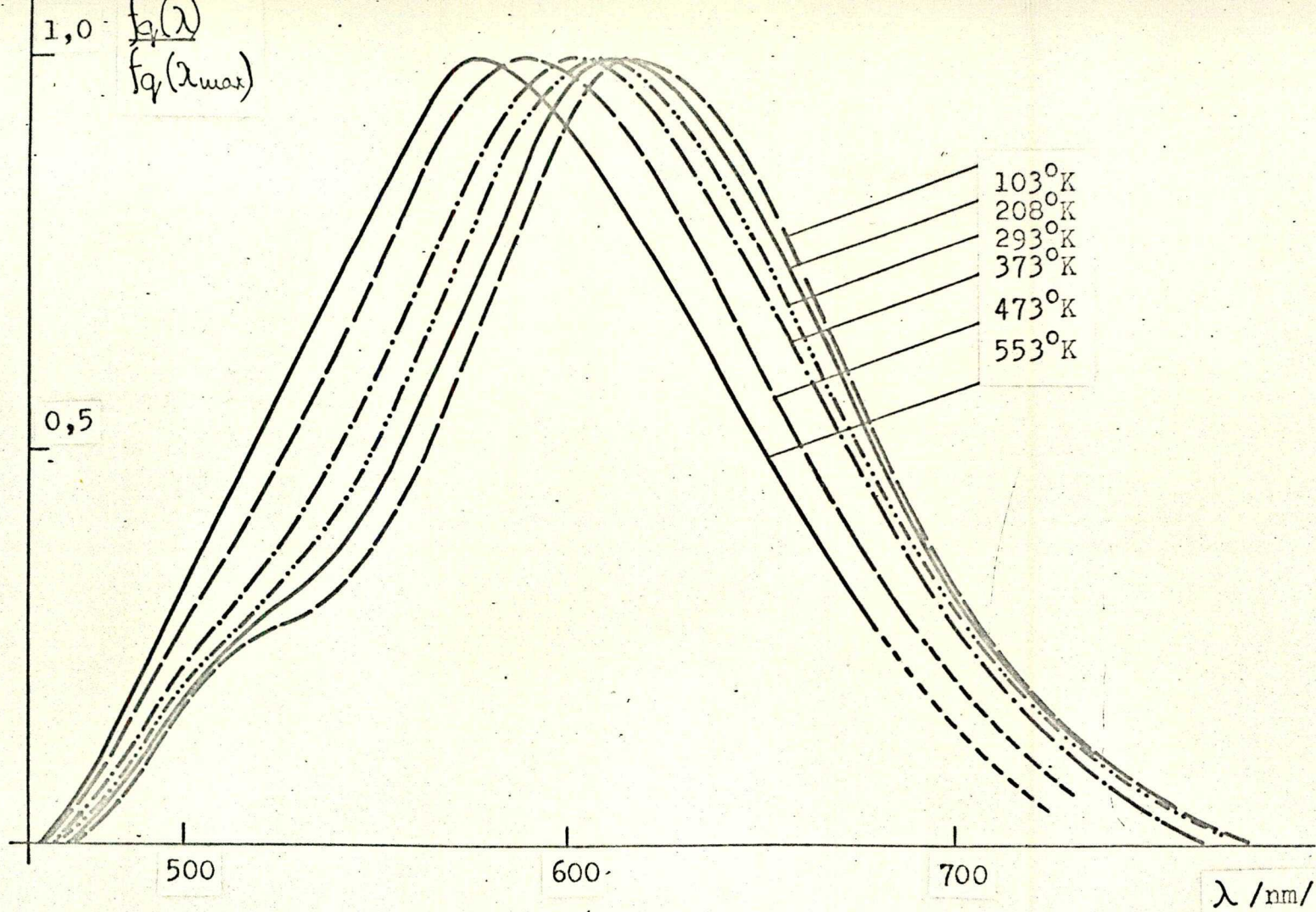
25.b ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$:13,80 súly% Mn összetételű üveg egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott emissziós spektrumai különböző hőmérsékleteken (folytatás).



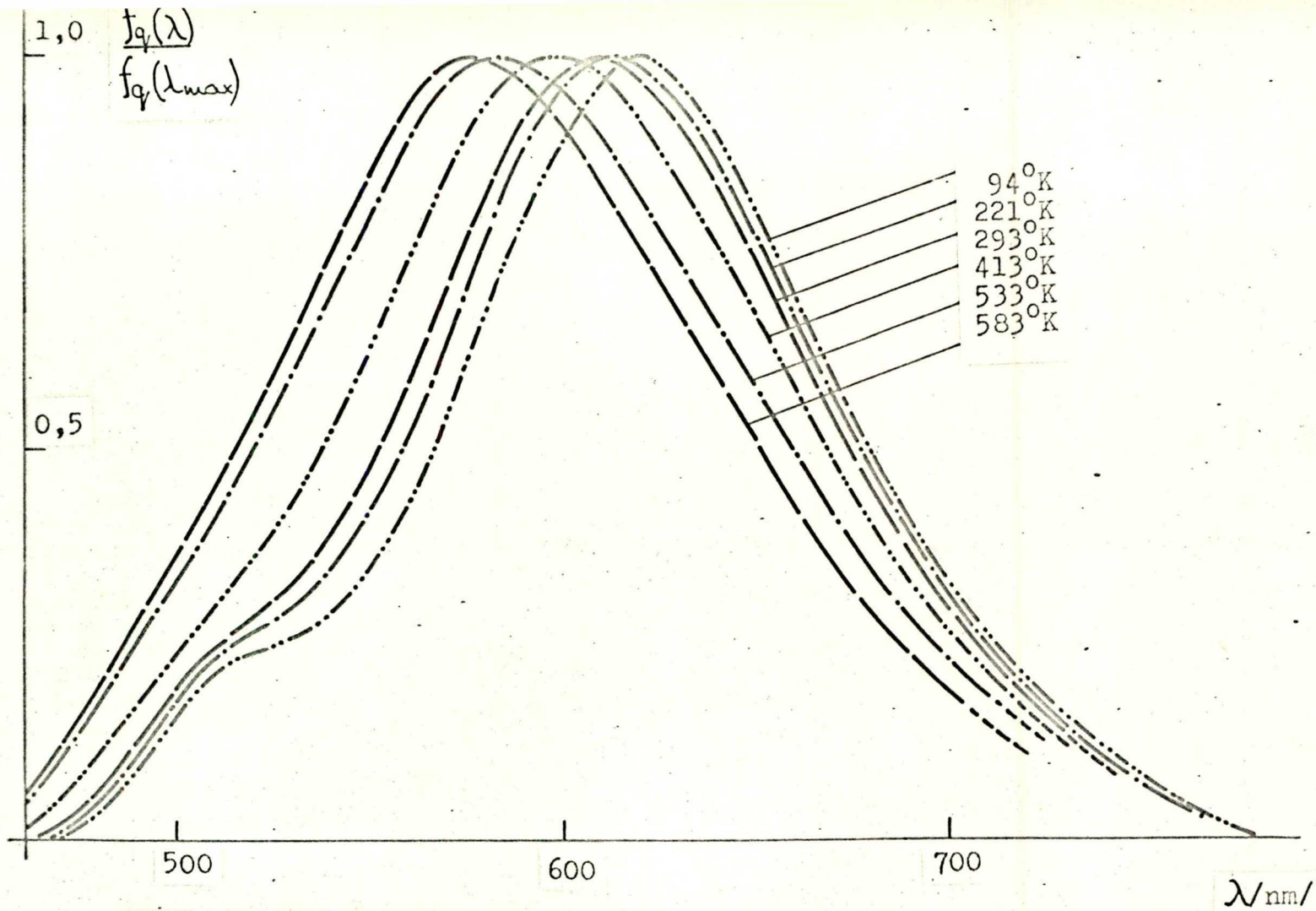
26.ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$ összetételű, különböző aktivátorkoncentrációju üvegek hőmérsékleti kioltási görbéi.

amely foszfát üvegek esetében jóval nagyobb, mint a szilikátokban. Érdekes módon az általunk vizsgált magnézium-metafoszfát üvegek hőmérsékleti kioltási görbéi lefutásukban a PARKE által vizsgált szilikátüvegekéhez hasonlítanak.

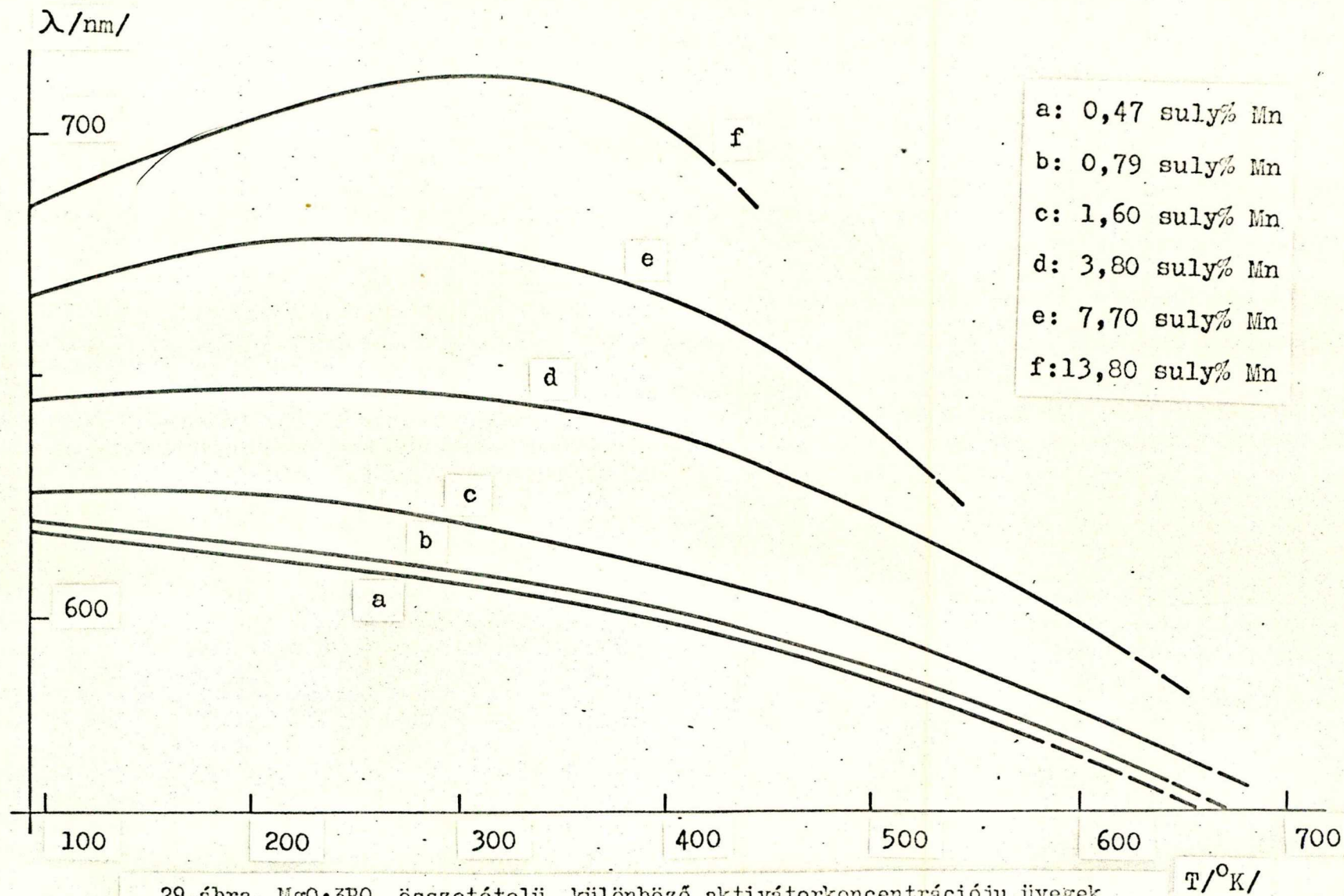
Az emisszió spektrális eloszlása is jelentősen változik a hőmérséklettel. A maximumok eltolódása nemcsak mértékében, hanem irányában is függ a koncentrációtól. Ha a mangánkoncentráció ≈ 2 súly%-nál kisebb, a hőmérsékletet -180°C -tól $+400^{\circ}\text{C}$ -ig növelve, a maximum spektrális helye a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el (27. és 28. ábra). -180°C -tól szobahőmérsékletig a maximumok spektrális helyzete csak igen kis mértékben változik. Nagyobb aktivátorkoncentrációk esetén hűtés hatására is a rövidebb hullámok felé mozdulnak el a maximumok. Ezt a viselkedést úgy is meg lehetne fogalmaznunk, hogy a koncentráció növekedésével a legnagyobb hullámhosszu emisszió egyre magasabb hőmérsékleteknél lép fel. Az emissziós maximumok spektrális helyének a hőmérséklettel való függése hat különböző aktivátorkoncentrációju minta esetén a 29. ábrán látható. Ez a tény azért meglepő, mert az üveglumineszcenciával foglalkozó eddigi publikációkban a szerzők csak arról számolnak be, hogy az emissziós maximumok hűtés hatására a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak el. A szilárdtest lumineszcenciában azonban ilyen effektus - pl. a réz zöld sávjának hőmérsékletfüggése



27. ábra. $MgO \cdot 3PO_3 : 0,47$ suly% Mn összetételű üveg emissziójának spektrális eltolódása a hőmérséklet hatására.



28. ábra. $MgO \cdot 3PO_3:0,79$ suly% Mn összetételű üveg emissziójának spektrális eltolódása a hőmérséklet hatására.



29.ábra. $\text{MgO} \cdot 3\text{PO}_3$ összetételű, különböző aktivátorkoncentrációju üvegek emissziós maximumai spektrális helyének változása a hőmérséklet függvényében.

/53/ - ismert.

2.3.1. Néhány befejező megjegyzés

Az Mn^{2+} a szilárd testek legáltalánosabban használt aktivátorainak egyike. A karakterisztikus emissziós sávokat létrehozó folyamatok értelmezése azonban még mindig problematikus. Különböző Mn^{2+} -nal aktivált szilikát és foszfát foszforok /54/ lumineszcencia-emissziójának spektrális helyzete, az intenzitás hőmérsékletfüggése az általunk vizsgált, mangánnal aktivált metafoszfát üvegekével sok hasonlatosságot mutat. Az analógiák alapján feltételezhető, hogy a mangán lumineszcencia-mechanizmusa a centrumvilágító rendszerek csoportjába tartozik. Ennek egyértelmű eldöntéséhez azonban további vizsgálatok szükségesek. Így pl. meg kell vizsgálni a csillapodás mechanizmusát. Az előki-sérleteinkben kapott milliszekundumos nagyságrendű csillapodási idők miatt elvileg rekombinációs mechanizmus is elképzelhető, ezért el kell dönteni, hogy a rendszer nem mutat-e fotovezetést. Különösen érdekesnek ígérkezik az emisszió színének és az Mn^{2+} ion koordinációjának a kapcsolatára vonatkozó elképzelések beható vizsgálata. Ehhez ESR, elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós mérésekre lenne szükség.

Az emisszióintenzitás hőmérsékletfüggésével kapcsolatosan a kapott kioltási görbéket analizáltuk ugyan

az irodalomból ismert kioltási formulák alapján /55/, de vizsgálataink eredményei mindössze azt mutatták, hogy a kristályfoszforokra kidolgozott összefüggések üvegeinkre közvetlenül nem alkalmazhatók. Az emisszió csucsának hőmérsékleti eltolódására PARKE /42/ közöl egy formulát, amely számításai szerint a kísérleti adatokkal jó egyezésben adja meg a csucok eltolódásának mértékét. Ez a formula azonban esetünkben nem alkalmazható, mert csak egyirányu eltolódást ír le, míg eredményeink egyértelműen azt mutatják (lásd a 29. ábrát), hogy ≈ 2 oaly%-os mangánkoncentrációtól kezdve a spektrális eltolódás maximumon halad át. Ugy véljük, hogy a tapasztalt spektrális eltolódás viszonylag gyengén kötött, lumineszcenciaképes asszociátumok keletkezésére vezethető vissza, amelyek különböző hőmérsékleti tartományokban a különböző, feltehetően anomális dilatációknak megfelelően, különböző mértékben "disszociálnak". Az irodalom nem közöl adatokat a foszfát üvegek hőtágulására vonatkozóan ebben a hőmérsékletintervallumban, ezért - mielőtt a mechanizmusra vonatkozóan bonyolult feltevésekkel élénk - szükségesnek mutatkozik üvegeink hőtágulási együtthatójának meghatározása a hőmérséklet függvényében.

3. Összefoglalás

A disszertációban ismertettük az üvegek lumineszcenciájára vonatkozó fontosabb vizsgálatok eredményeit, figyelmünket főleg a mangánnal aktivált üvegekre koncentrálna. Az irodalom áttekintése alapján megállapítottuk, hogy a mangánnal aktivált foszfát üvegek lumineszcenciájának vizsgálata terén viszonylag kevés kvantitatív adat áll rendelkezésre, annak ellenére, hogy a publikációk több egymásnak ellentmondó kvalitatív megfigyelésről számoltak be. Ezért

- kikísérleteztük magnézium-metafoszfát üvegek reprodukálható előállításának technológiáját,
- összeállítottunk egy, a minták gerjesztési spektrumainak felvételére alkalmas berendezést,
- az emissziómérő - berendezést a hőmérsékletfüggés vizsgálatához szükséges kriosztáttal, vákuumrendszerrel és kályhával egészítettük ki,
- megmértük mintáink gerjesztési spektrumainak koncentrációfüggését és emissziós spektrumainak koncentrációtól, gerjesztő hullámhossztól és hőmérséklettől való függését.

Megállapítottuk, hogy

- az aktivátorkoncentráció növelésével a normált excitációs spektrumok gerjeszthetőségi sáv szélessége növekszik, de az egyes sávok spektrális helye válto-

zatlan marad; a 346 nm-es főmaximumhoz tartozó sáv intenzitása a 409 nm-es főmaximumu sávéhoz képest jelentősen megnő, és a mellékmaximumok is egyre kifejezettebbé válnak,

- a mangánkoncentráció növelésével az emissziós spektrumok a hosszabb hullámok felé tolódnak el,

- kis koncentrációk esetén egy eddig nem észlelt zöld sáv jelenik meg,

- mind a vörös, mind a zöld sáv relativ spektrális eloszlása a gerjesztő hullámhossztól független, gerjeszthetőségük azonban különböző,

- az emisszió spektrális eloszlása anomálishan változik a hőmérséklettel,

- az egységnyi gerjesztő intenzitásra vonatkoztatott relativ hatásfok félértókhőmérséklete koncentrációfüggést mutat.

A hőmérsékleti kioltási görbék értelmezéséhez további vizsgálatok szükségesek.

I R O D A L O M

- /1/ Ljovsin, V.L. Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956
- /2/ Adirovitsch, E.I. Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin, 1953
- /3/ Ketskeméty, I. Doktori értekezés, Szeged, 1963
- /4/ Lipsett, F.R. The Quantum Efficiency of Luminescence- Progress in Dielectrics, Vol 7, London, 1967
- /5/ Kitajgorodszkij, I.I. Üvegtechnológia, Építésügyi Kiadó, Budapest, 1954
- /6/ Knapp, O., Korányi, Gy. Üvegipari Kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964
- /7/ Dritte sowjetische Glasstrukturkonferenz, Silikattechn., 11, 47 (1960)
- /8/ Beyersdorfer, P. Glasshüttenkunde, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964
- /9/ Scholze, H. Glas, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1965
- /10/ Zachariasen, W.H. J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932)
- /11/ Zachariasen, W.H. Glastechn. Ber., 11, 120 (1933)
- /12/ Warren, B.E. J. Amer. Ceram. Soc., 24, 256 (1941)
- /13/ Warren, B.E., Krutter, H., Morningstar, O. J. Amer. Ceram. Soc., 19, 202 (1936)
- /14/ Van Wazer, J.R., Holst, K.A. J. Am. Chem. Soc., 72, 639 (1950)

- /15/ Van Wazer, J.R. J. Am. Chem. Soc., 72, 644 (1950)
- /16/ Van Wazer, J.R. J. Am. Chem. Soc., 72, 647 (1950)
- /17/ Van Wazer, J.R., Campanella, D.A. J. Am. Chem. Soc.,
72, 655 (1950)
- /18/ Van Wazer, J.R. J. Am. Chem. Soc., 72, 906 (1950)
- /19/ Van Wazer, J.R., Goldstein, M., Farber, E.
J. Am. Chem. Soc., 75, 1563 (1953)
- /20/ Strauss, U.P., Smith, E.H., Wineman, P.L.
J. Am. Chem. Soc., 75, 3935 (1953)
- /21/ Strauss, U.P., Smith, E.H., J. Am. Chem. Soc., 75,
6186 (1953)
- /22/ Brady, G.W. J. Chem. Phys., 28, 48 (1958)
- /23/ Nárai-Szabó, I. A szilikátüvegek fizikai tulaj-
donságai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962
- /24/ Weyl, W.A. Coloured Glasses, The Society of
Glass Technology, Sheffield, 1951
- /25/ Weyl, W.A., Schulman, J.H., Ginther, R.J. Evans, L.W.
J. Electrochem. Soc., 95, 70 (1949)
- /26/ Schulman, J.H., Ginther, R.J., Evans, L.W.
Dosimeter. U.S. Patent 2524839 (1950)
- /27/ Schulman, J.H. Etzel, H.W. Science, 118, (3059)
184 (1953)
- /28/ Kreidl, N.J. J. Opt. Soc. Amer., 35, 249 (1945)
- /29/ Buzsinszkij, I.M., Bodrova, N.I.
Opt. i Szpektr., 12, 387 (1962)
- /30/ Rodriguez, A.R., Parmelee, C.W., Badger, A.E.
J. Amer. Ceram. Soc., 26, 137 (1943)

- /31/ Rindone, G.E. Luminescence in the Glassy State -
Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press,
New York and London, 1966
- /32/ Wilke, K.-Th. Z.Phys.Chem., Leipzig, 219, 153
(1962)
- /33/ Karapetjan, G.O. IAN SzSzSzR, Szer.Fiz., 25, 539
(1961)
- /34/ Karapetjan, G.O. IAN SzSzSzR, Szer.Fiz., 27, 799
(1963)
- /35/ Linwood, S.H., Weyl, W.A. J.Opt.Soc.Amer., 32,
443 (1942)
- /36/ Bingham, K., Parke, S. Phys.Chem.Glasses, 6, 224
(1965)
- /37/ Wilke, K.-Th. Z.Phys.Chem., Leipzig, 210, 260 (1959)
- /38/ Lunter, Sz.G., Karapetjan, G.O., Bokin, N.M., Jubin,
D.M. FTT, 9, 2875 (1967)
- /39/ Lunter, Sz.G., Karapetjan, G.O., Jubin, D.M.
Izv. Szib. Otyg. AN SzSzSzR, Szer.Him. 9, 46 (1967)
- /40/ Lunter, Sz.G., Margarjan, A.A., Szpektroskopija
Tverdogo Tela, Szbornyik IV.221
Izdatyelsztvo "Nauka" 1969
- /41/ Turner, W.H., Turner, J.E. J.Amer.Ceram.Soc.,
53, 329 (1970)
- /42/ Parke, S. J.Phys.Chem.Solids, 32, 669 (1971)
- /43/ Parke, S., Watson, A.I., Webb, R.S. J.Phys.D:Appl.
Phys., 3, 763 (1970)
- /44/ Kortüm, G. Reflexionsspektroskopie, Springer-Ver-
lag, Berlin-Heidelberg, 1969

- /45/ Schachtschabel, K.: Ann. Phys., 81, 929 (1926)
- /46/ Christensen, R.L., Ames, I. J. Opt. Soc. Amer.,
51, 224 (1961)
- /47/ Bowen, E.J. Proc. Roy. Soc., A 154, 349 (1936)
- /48/ Sharpe, J. Dark Current in Photomultiplier Tubes,
EMI Document Ref. No. R/P 021 1966
- /49/ Szöllősy, L., Szörényi, T. Acta Phys. et Chem.,
16, 101 (1970)
- /50/ Schanda, J. On the measurement of extremely weak
light intensity, Conf. Kielze 1969 Kézirat
- /51/ Horwitz, N.H., Bohm, H.W. Rev. Sci. Instrum.,
32, 857 (1961)
- /52/ Szöllősy, L., Szörényi, T. Acta Phys. et Chem.,
17, 135 (1971)
- /53/ Shionoya, S., Koda, T., Era, K., Fujiwara, H.
J. Phys. Soc. Japan, 19, 1157 (1964)
- /54/ Garlick, G.F.J. Luminescence - Flüggé, S. Handbuch
der Physik, Band 26, Licht und Materie II.
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
1958
- /55/ Buhrow, J. Wiss. Z. der Ernst-Moritz-Arndt Univer-
sität Greifswald, 10, 115 (1961)
- /56/ Vaisfeld, N.M. J. Non-Crystalline Solids,
6, 283 (1971)
- /57/ Ovshinsky, S.R. Phys. Rev. Letters, 11, 1450 (1968)
- /58/ Tomaschek, R. Struktur- und Materialforschung fester und flüs-
siger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren-
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften,

Tartalomjegyzék

	Oldal'
1.1. Bevezetés.....	1
1.2. A szilárdtest-lumineszcenciáról.....	2
1.3. A fontosabb üvegszerkezet-elméletek is- mertetése.....	5
1.4. A lumineszkáló üvegekre vonatkozó vizs- gálatok áttekintése.....	9
1.4.1. Fém atomok lumineszcenciája.....	11
1.4.2. Molekulák, ill. molekulacsoportok lu- mineszenciája.....	12
1.4.3. Ionok lumineszcenciája.....	13
1.4.3.1. Réz.....	14
1.4.3.2. Urán.....	16
1.4.3.3. Ritkaföldfémek.....	19
1.4.3.4. Mangán.....	20
2. Kisérleti berendezések és vizsgálatok; ered- mények és ezek értelmezése.....	37
2.1. Üvegmintáink előállítása.....	37
2.2. Mérőberendezések és mérési módszerek.....	39
2.2.1. Abszorpciómérés.....	39
2.2.2. Az excitációs spektrumok felvétele.....	42
2.2.3. Az emissziós spektrumok felvétele.....	45
2.2.3.1. Az optikai rendszer.....	45
2.2.3.2. A fotoelektronsokszorozók.....	47

	Oldal
2.2.3.3. A kriosztát.....	50
2.2.3.4. A kályha.....	52
2.2.3.5. A hullámhosszadó.....	53
2.2.3.6. A mérőberendezés hitelesítése.....	54
2.3. Mérési eredmények és értelmezésük.....	55
2.3.1. Néhány befejező megjegyzés.....	72
3. Összefoglalás.....	74
I r o d a l o m.....	76

