Доклады Академии Наук СССР 1938. том XXI, № 1—2

ФИЗИКА

м. н. подашевский и а. м. полонский ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 15 VIII 1938)

§ 1. Ультрафиолетовая люминесценция рентгенизованной каменной соли исследовалась рядом авторов—Кудрявцевой (¹), Глессером и Беслеем (²), Шейном и Кацем (³,⁴), Дьяченко (⁵) и др. Однако в опубликованных работах замечаются значительные расхождения в полученных результатах, что объясняется сравнительно слабой интенсивностью ультрафиолетовых излучений и вытекающими отсюда экспериментальными трудностями.

Подробное изучение спектров люминесценции и законов ее затухания представляет значительный интерес для цостроения схемы энергетических состояний электронов для установления механизма их переходов и закрепления кристаллической решетки, а также для дальнейшего выяснения природы фотохимических и фотоэлектрических свойств реальных кристаллов.

Из этих соображений нами начато систематическое исследование люминесценции щелочно-галоидных кристаллов. Для обеспечения наибольшей точности мы пользовались оптической аппаратурой с двойным спектральным разложением и высокочувствительным счетчиком фотонов.

• На фиг. 1 представлена схема оптической части установки. Изображение кристалла Kr, укрепленного в кардановых подвесах (для исследований при деформации растяжения), проектируется ахроматической кварцевой системой KQ на входную щель двойного кварцевого монохроматора M; L_1 — источник, вызывающий фотохимическое окрашивание (ртутная кварцевая лампа, конденсированная искра или трубка рентгена), L_2 —вольфрамовая точечная лампа, питаемая постоянным током, для исследования флуоресценции кристалла, а также внутренних напряжений оптическим методом; N_p и N_a —николи; F_1, F_2 —светофильтры Шотта RG2 и BG7; O_1 , O_2 —ахроматические объективы, Q—защитная кварцевая пластинка; S— затвор, D_1D_2 — диафрагмы. Интенсивность спектрально разложенного ультрафиолетового излучения измерялась платинововодородным цилиндрическим счетчиком фотонов по Шейну и Штоллю (6). Счетчик ZR расположен перед выходной щелью монохроматора внутри защитной металлической камеры K; он приводил в действие через 3-каскадный импульсный усилитель на сопротивлениях механический счетный механизм.

15

Вся установка тщательно исследовалась и градуировалась. Были проверены: кривые дисперсии монохроматора, отсутствие утомляемости счетчика, пропорциональность числа разрядов интенсивности падающего излучения для различных длин волн, зависимость числа темновых разрядов от анодного напряжения, та же зависимость при постоянном освещении различной интенсивности и разрешающая способность механического счетчика. Число темновых спонтанных разрядов не превышало 0.5—1.5 в 1 мин. и измерялось в начале и конце каждой серии наблюдений. Поправка на спектральную чувствительность фотокатода производилась по данным Ройха (⁸) по градуировке счетчика по излучению абсолютно черного тела. Спектральные измерения производились непосредственно после фотохимического воздействия, продолжавшегося от 5 сек. до нескольких минут. В большинстве случаев при исследовании люминесценции возникающее в результате действия света обесцвечивание компенсировалось соответствующим добавочным фотохимическим окра-



Фиг. 1.

шиванием. Это обеспечивало получение точно воспроизводимых результатов. В случаях исследования очень сильно окрашенных кристаллов обесцвечивания в наших условиях практически не наблюдалось.

§ 2. Имеющиеся в литературе данные о спектре люминесценции в каменной соли противоречивы. Так, рядом авторов найдена одна подоса люминесценции с максимумом около 245 тр. [Кудрявцева (¹), Глессер и Беслей (²)], тогда как Шейн и Кац (³,⁴) описывают две полосы, положение которых не укладывается в существующие схемы электронных уровней и находится в противоречии с рядом фотоэлектрических и оптических данных. Поэтому мы прежде всего задались целью точно установить спектральное распределение люминесценции NaCl и KCl и исследовать влияние на него различных факторов. Нами были исследованы спектры люминесценции кристаллов каменной соли неотожженных, отожженных и отожженных, подвергнутых пластической деформации при фотохимическом окрашивании как ультрафиолетовыми, так и рентгеновыми лучами. Всего было исследовано '55 кристаллов. Полученные результаты сводятся к следующему:

1) Кристаллы каменной соли во всех случаях дают одну полосу люминесценции с максимумом при 4.98 eV ($\lambda = 248 \text{ m}\mu$) (фиг. 2—5, где на оси абсцисс отложены eV и λ , на ординатах—интенсивность в относительных единицах).

2) Аналогично для синтетических кристаллов KCl максимум равен 4.4 eV ($\lambda = 280 \text{ m}\mu$), средняя ширина полосы 0.45 eV (фиг. 2).

3) Средняя ширина полосы люминесценции у неотожженных кристаллов значительно больше, чем у отожженных, и равна соответственно 0.65 eV и 0.35 eV (фиг. 2, b и a).



4) Максимум полосы люминесценции отожженных кристаллов каменной соли, окрашенных ультрафиолетовыми и рентгеновыми лучами, совпадает, однако полоса люминесценции рентгенизованных кристаллов имеет большую среднюю ширину и отрог, простирающийся в длинноволновую часть спектра.



5) Спектр фосфоресценции, наблюдаемый при возбуждении кристалла ультрафиолетовыми лучами, полностью совпадает с полосой люминесценции, возникающей при добавочном освещении видимым светом. Подсвечивание лишь увеличивает интенсивность люминесценции во много раз (фиг. 3, *a*—спектр фосфоресценции, *b*—спектр при добавочном освещении).

6) Спектр люминесценции не зависит от способа ее возбуждения, те же самые полосы наблюдаются и при термическом воздействии на окрашенный кристалл.

² Доклалы Анад. Наук СССР, 1938, т. XXI, № 1-2.

7) Наблюдавшиеся нами спектры люминесценции NaCl и KCl находятся в хорошем согласии со схемой электронных уровней, предложенной Тартаковским (⁷).

8) Влияние пластической деформации на предварительно окрашенные кристаллы проявляется в ослаблении люминесценции, тогда как кристаллы, деформированные до фотохимического окрашивания, показывают значительное усиление ультрафиолетового излучения. Этот эффект особенно сильно проявляется на кристаллах, обработанных ультрафиолетовыми лучами, тогда как кристаллы рентгенизованные менее чувствительны к деформации.

Спектральное исследование показывает значительное расширение полосы люминесценции деформированных кристаллов в сторону длинных волн (фиг. 4, *a*—до деформации, *b*—после деформации).



Не установлено наличие второй полосы люминесценции в деформированных кристаллах, описанной Кацем (⁴), хотя в условиях наших опытов можно было бы наблюдать излучение, интенсивность которого в 200 раз меньше интенсивности основной полосы. Также не подтверждается указанное им различие в законах затухания фосфоресценции для деформированных и недеформированных кристаллов. Полученные нами кривые затухания для окрашенных кристаллов, неотожженных, отожженных и пластически деформированных, показывают, что во всех этих случаях затухание происходит по закону, близкому к экспоненциальному, со значительным отклонением от него первые 5—10 мин. (фиг. 5, где на осях отложено время в минутах и ln числа импульсов в единице времени).

Деформация вызывает лишь общее увеличение числа импульсов; угловой коэффициент прямой при этом остается неизменным (фиг. 5). Кривые затухания могут быть произвольное число раз в точности воспроизведены при повторном освещении возбуждающим видимым светом при условии, что интенсивность его не слишком велика, во избежание обесцвечивания.

Физический институт. Одесский государственный университет. Поступило 19 VIII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Kudrjawzewa, ZS. f. Phys., **90**, 489 (1934). ² O. Glässer u. F. Beasley, Phys. Rev., **47**, 570 (1935). ³ M. Schein u. M. Katz, Nature, **139**, 883 (1936). ⁴ M. Katz, Sow. Phys., **12**, 373 (1936). ⁵ M. Djatchenko, ZS. f. ex. u. theor. Phys. (Russ.), **8**, 105 (1938). ⁶ M. Schein u. B. Stoll, Helv. Phys. Acta, **7**, 488 (1934). ⁷ P. Tartakowsky, ZS. f. Phys., **96**, 191 (1935). ⁸ J. Roich, Sow. Phys., **8**, 223 (1935).

18