

М. Л. КАЦ

О ПРИРОДЕ АКТИВАТОРОВ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 VII 1947)

Исследование люминесценции фотохимически активированных щелочногалоидных кристаллов вследствие простоты их структуры и наличия подробных данных об их оптических и фотоэлектрических свойствах представляет большой интерес для понимания процессов люминесценции кристаллов вообще. В связи с этим за последние годы опубликован ряд исследований, посвященных люминесценции окрашенных кристаллов щелочногалоидных соединений. Однако механизм свечения и сама природа центров люминесценции остаются до сих пор невыясненными. Даже предположение о том, что люминесценция фотохимически окрашенных щелочногалоидных кристаллов обусловлена диссоциацией F-центров, не имеет прямых экспериментальных подтверждений. Поэтому до сих пор неясно, действительно ли люминесценция щелочногалоидных кристаллов обусловлена возникающими в процессе фотохимического окрашивания F-центрами или фотохимическое окрашивание только протекает параллельно с возбуждением чужеродных атомов случайной примеси, которая, собственно, является истинной причиной люминесценции окрашенных щелочногалоидных кристаллов подобно примесям активатора обычных фосфоров.

Данная работа имеет целью выяснить этот весьма важный для понимания люминесценции окрашенных люминофоров вопрос путем исследования зависимости ультрафиолетовой люминесценции фотохимически активированных кристаллов щелочногалоидных соединений от концентрации F-центров в кристалле.

Измерения произведены при помощи счетчика фотонов с платиновым сенсibilизированным фотокатодом на фотохимически окрашенных естественных кристаллах NaCl и тщательно очищенных от примесей монокристаллах KCl, выращенных из расплава по методу Киропулоса.

Считая световой поток люминесценции кристалла равномерным по всем направлениям и расстояние (20 см) кристалла от счетчика достаточно большим по сравнению с размером кристалла (1 см³), можно по числу регистрируемых счетчиком фотоэлектронов определить полное число световых квантов, излучаемых кристаллом в процессе люминесценции по всем направлениям, пользуясь формулой

$$N = \frac{4\pi R^2}{s\eta} N_0, \quad (1)$$

где N_0 — число регистрируемых счетчиком фотоэлектронов, R — расстояние кристалла от счетчика, s — площадь отверстия диафрагмы перед счетчиком, η — электронный выход с платинового фотокатода

в спектральной области люминесценции NaCl и KCl, N — полное число световых квантов, излученных кристаллом.

Концентрация F-центров определялась по формуле, предложенной Мольво и Россом (1):

$$N_F = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{(n_0 + 2)^2} kH = AkH. \quad (2)$$

В этой формуле n_0 — показатель преломления в области максимума поглощения, k — коэффициент поглощения в максимуме F-полосы, выраженный в обратных сантиметрах, H — полуширина F-полосы поглощения в eV, A — некоторая постоянная.

Измерение коэффициента поглощения k и полуширины полосы поглощения производились при помощи двойного монохроматора со стеклянной оптикой и сурьмяно-цезиевого фотоэлемента с усилитель-

ным устройством, позволявшим пользоваться источником света малой интенсивности и производить измерения коэффициента поглощения слабо окрашенных кристаллов, не вызывая их заметного обесцвечивания.

Зависимость люминесценции от концентрации F-центров определена в этой работе для четырех видов свечения, наблюдающихся в фотохимически активированных щелочногалогидных кристаллах, и получены следующие основные результаты.

1. Свечение под действием видимого света — флуоресценция. Число квантов, излучаемых при высвечивании кристалла действием видимого света, зависит от концентрации F-центров (рис. 1) и в пределах изменения

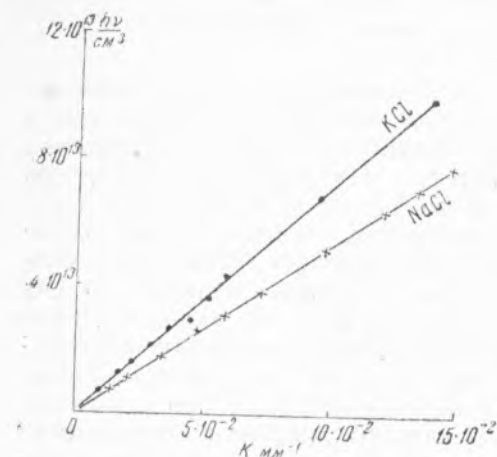


Рис. 1. Число квантов, излучаемых фотохимически окрашенным кристаллом при полном его обесцвечивании действием видимого света, в зависимости от коэффициента поглощения k в максимуме F-полосы

коэффициента поглощения k для NaCl от 10^{-2} мм $^{-1}$ до $14 \cdot 10^{-2}$ мм $^{-1}$, что соответствует изменению концентрации от $5 \cdot 10^{14}$ до $0,7 \cdot 10^{16}$ F-центров в одном см 3 , эта зависимость может быть выражена формулой

$$N = \gamma N_F = \gamma AkH, \quad (3)$$

где γ — коэффициент высвечивания, определяемый из наклона прямых рис. 1, — равен $1,44 \cdot 10^{-2}$ для KCl и $1,08 \cdot 10^{-2}$ для NaCl. Отсюда следует, что из 100 уничтоженных действием видимого света F-центров в среднем только 1—1,5 диссоциирует с излучением светового кванта.

2. Фосфоресценция. По прекращении действия возбуждающего света конденсированной Al искры кристалл фосфоресцирует в ультрафиолете. Спектральная полоса фосфоресценции не отличается от спектральной полосы свечения, вызываемого действием видимого света (2).

Зависимость числа световых квантов, излучаемых кристаллом фосфоресценцией, может быть выражена формулой (3), но с другим численным значением коэффициента высвечивания, который для фосфоресценции составляет $\gamma = 1,04 \cdot 10^{-3}$ (KCl) и $\gamma = 6,2 \cdot 10^{-4}$ (NaCl).

Однако, в отличие от флуоресценции, кристалл после практически полного прекращения фосфоресценции полностью не обесцвечен, и

кратковременное освещение видимым светом вызывает повторно его фосфоресценцию. Этот процесс высвечивания под действием кратковременного возбуждения видимым светом может быть повторен многократно до полного обесцвечивания кристалла, но при этом интегральная световая сумма не превышает при одинаковой концентрации F-центров числа квантов, излучаемых кристаллом флуоресценцией.

3. Термолюминесценция. Нагревание окрашенного кристалла до 150—200°С вызывает его полное обесцвечивание, сопровождающееся термолюминесценцией в ультрафиолете с такой же спектральной полосой, как при фосфоресценции и флуоресценции⁽²⁾. Зависимость световой суммы от концентрации F-центров в кристалле также не отличается от рассмотренной выше, но коэффициент высвечивания, характеризующий вероятность диссоциации F-центра с излучением, при термолюминесценции больше, чем при флуоресценции, когда кристалл обесцвечивается действием видимого света, составляя теперь $2,13 \cdot 10^{-2}$ для NaCl и $2,65 \cdot 10^{-2}$ для KCl.

4. Свечение под действием пластической деформации — триболоминесценция. Под действием пластической деформации окрашенные щелочногалоидные кристаллы люминесцируют в ультрафиолете. Излучаемая кристаллом энергия под действием пластической деформации зависит как от концентрации F-центров, так и от напряжения, под которым находится кристалл (рис. 2). Лишь при напряжениях, вызывающих полное обесцвечивание кристалла, излучаемая кристаллом энергия пропорциональна концентрации F-центров. Среднее значение коэффициента высвечивания при пластической деформации $\gamma = 1,41 \cdot 10^{-3}$.

Механизм триболоминесценции, по видимому, одинаков с механизмом термолюминесценции с той только разницей, что энергия активации сообщается электронам за счет энергии деформации кристалла.

Если известны концентрация F-центров и энергия деформации, при которой происходит полное обесцвечивание кристалла, то можно, пользуясь формулой

$$W = N_F \Delta W = 1/2 \sigma P^2 V, \quad (4)$$

вычислить энергию активации. В формуле (4) W — энергия деформации, σ — коэффициент упругости, P — обесцвечивающее напряжение, N_F — число F-центров, V — объем кристалла и ΔW — энергия активации, которая, по нашим измерениям, составляет $4,10 \cdot 10^{-13}$ эрг вместо приведенного Н. Н. Феденевым⁽³⁾ значения $1,83 \cdot 10^{-14}$ эрг. Расхождение объясняется, очевидно, тем, что в работе Феденева концентрация F-центров не была измерена.

Полученные нами в этой работе данные о зависимости люминесценции фотохимически активированных щелочногалоидных кристаллов от концентрации F-центров в совокупности с полученными ранее спектральным составом и спектральным распределением возбуждения

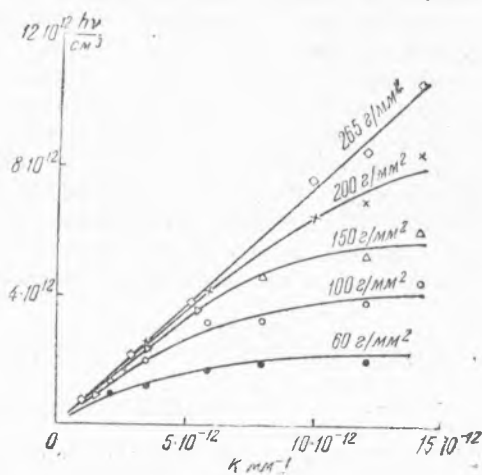


Рис. 2. Световые суммы люминесценции фотохимически окрашенного кристалла каменной соли под действием пластической деформации при неизменном напряжении в зависимости от коэффициента поглощения k в максимуме F-полосы

люминесценции этих люминофоров дают возможность утверждать, что ультрафиолетовая люминесценция фотохимически активированных щелочногалоидных кристаллов, как и образование F-центров, не обусловлена случайными примесями чужеродных атомов, а является свойством чистого кристалла, возникающим в процессе термической и оптической диссоциации F-центров.

Зависимость величины выхода свечения от способа, каким производится обесцвечивание, обусловлена механизмом обесцвечивания и свидетельствует о наличии по меньшей мере двух видов F-центров: малостабильных F-центров с большой вероятностью самопроизвольной диссоциации с излучением светового кванта и более устойчивых F-центров с малой вероятностью самопроизвольной диссоциации. Действие видимого света сводится к превращению последних в малостабильные F-центры, что осуществляется перераспределением электронов по локальным F-уровням путем пересадки электронов через зону проводимости. При этом только часть из электронов, попадающих в зону проводимости, опять локализуется на F-уровнях, а остальные возвращаются в исходное состояние без регистрируемого излучения*.

При термолюминесценции превращение одних F-центров в другие может происходить вследствие диффузии, при которой электроны, образующие F-центры, перескакивают от одних ионов щелочного металла к соседним. Подобное перемещение F-центров осуществляется скорее всего вследствие туннельного эффекта без пересадки электронов через зону проводимости.

Институт физики
Саратовского государственного университета

Поступило
19 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Mollwo u. W. Ross, *Göft. Nachr.*, **1**, 107 (1934). ² М. Л. Кац, *ДАН*, **30**, № 9 (1941). ³ Н. Н. Феденев, *ЖЭТФ*, **10**, 470 (1940).

* Если бы эти переходы сопровождалось излучением, то, как можно ожидать, оно находилось бы за пределами прозрачности кварцевой трубки счетчика.