

М. Л. КАЦ

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
KCl и KBr, РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 23 VII 1947)

В 1939 г. автор и Соломонюк⁽¹⁾ показали, что измерение зависимости интенсивности люминесценции кристаллов NaCl, рентгенизованных при температуре жидкого воздуха, от температуры при их последующем нагревании может служить новым, весьма удобным методом исследования энергетического спектра локальных уровней энергии в кристалле. Электроны, попавшие во время рентгенизации при низкой температуре на локальные уровни, „замораживаются“ в этом возбужденном состоянии до последующего нагревания кристалла, в процессе которого интенсивность люминесценции изменяется, обнаруживая при определенных температурах резкие пики, происхождение которых обусловлено наличием локальных уровней различной глубины. Наши измерения были затем повторены в работе Дьяченко⁽²⁾, установившего также, что люминесценция рентгенизованного при низкой температуре кристалла NaCl не прекращается при комнатной температуре, а содержит

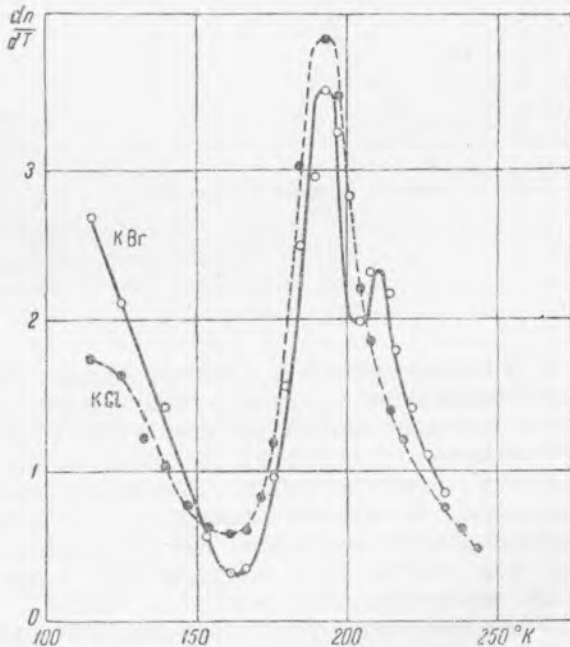


Рис 1. Изменение отношения интенсивности люминесценции к скорости изменения температуры в функции от температуры кристалла

еще несколько пиков, которые обнаруживаются в процессе нагревания кристалла до 250° С. Примененному нами способу следуют также Рендал и Уилкинс⁽³⁾ в своих исследованиях спектров локальных уровней энергии щелочноземельных, цинковых и других фосфоров, опубликованных ими в конце 1945 г.

Такой же способ был применен автором при исследовании видимой люминесценции кристаллов KCl и KBr, но для получения полного спектра локальных уровней энергии в этих кристаллах необходимо исследовать температурную зависимость их люминесценции также и в ультрафиолетовой части спектра, что является целью данной работы.

Измерения произведены при помощи счетчика фотонов с платиновым сенсублизированной фотокатодом на тщательно очищенных от

примесей монокристаллах KCl и KBr, выращенных из расплава по методу Киропулоса. Рентгенизация кристалла производилась при температуре жидкого воздуха технической рентгеновской трубкой с вольфрамовым антикатодом при 60 kV и 4 mA в течение 30 мин. При нагревании рентгенизованного таким образом кристалла от температуры жидкого воздуха до комнатной температуры интенсивность люминесценции изменяется, обнаруживая при определенных температурах резкие максимумы (рис. 1).

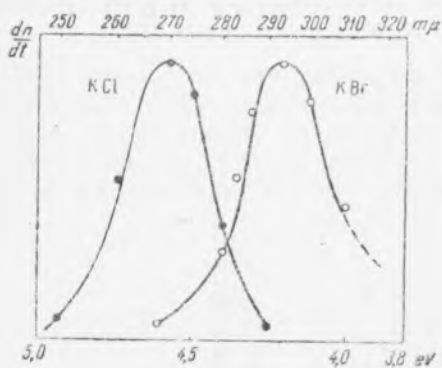


Рис. 2. Спектры люминесценции KCl и KBr

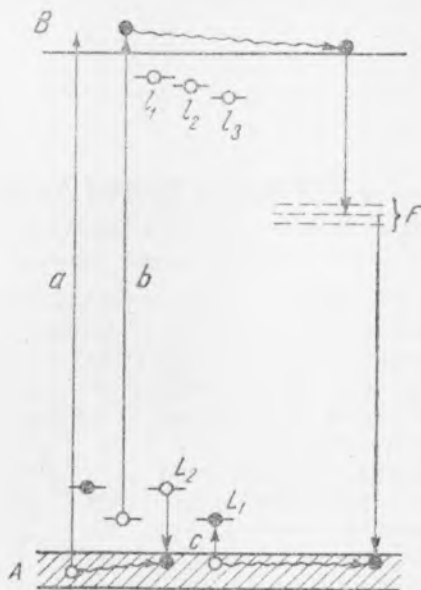


Рис. 3. Схема процессов поглощения и люминесценции кристаллов KCl и KBr. А — верхняя зона заполненных уровней энергии, В — зона проводимости, F, L, L — локальные уровни энергии

В ультрафиолетовой люминесценции кристаллов KCl наблюдается в исследованном интервале температур один резкий спад интенсивности, который начинается при -155°C , и один максимум при -76°C . Повидимому, от температуры жидкого воздуха до начала наблюдения (-155°C) интенсивность люминесценции успевает пройти через максимум. В кривой изменения интенсивности ультрафиолетовой люминесценции кристалла KBr в функции от температуры, так же как и в случае KCl, наблюдается только спад первого минимума и два максимума при -76°C и -58°C .

Измерения спектров свечения KCl и KBr, произведенные при помощи кварцевого монохроматора двойного разложения, показывают, что в области спектральной чувствительности счетчика фотонов с платиновым фотокатодом ($2000-3200 \text{ \AA}$) наблюдаемые полосы свечения KCl и KBr имеют в исследованном интервале температур одинаковый спектральный состав, а именно: спектр свечения KCl состоит из одной полосы с максимумом при $\lambda=270 \text{ мμ}$ и спектр KBr также состоит из одной полосы с максимумом при $\lambda=294 \text{ мμ}$ (рис. 2).

Приведенные в этой работе результаты, как и полученные ранее экспериментальные данные по люминесценции этих кристаллов в ультрафиолете и в видимой части спектра, могут быть объяснены следующей схемой процессов окрашивания и люминесценции кристаллов KCl и KBr (рис. 3). Через L_1 и L_2 отмечены локальные уровни, обусловленные дефектами кристаллической структуры, к каковым, кроме неоднородностей и внутренних микротрещин, следует отнести также ионы галоида, находящиеся в нерегулярных местах решетки, например в междоузлиях. Эти локальные уровни ответственны за длинновол-

новой спад в кривой собственного поглощения, простирающийся сравнительно далеко в длинноволновую часть спектра. Известно, что Гильшу и Полю (6) удалось проследить влияние длинноволнового спада кривой собственного поглощения на образование F-центров вплоть до видимой части спектра. Известно также, что поглощение в длинноволновом спаде это — необходимое условие образования центров окраски, причем интенсивное образование F-центров не уменьшает поглощения в длинноволновом спаде, а, наоборот, коэффициент поглощения в этой части кривой возрастает (6).

В неокрашенных кристаллах локальные уровни L нормально заполнены электронами. При поглощении света из области максимума кривой собственного поглощения электрон переходит из верхней зоны заполненных уровней энергии A в зону проводимости B (переход a на рис. 3). Если поглощенный квант соответствует длинноволновому спаду кривой собственного поглощения, то электрон, забрасываемый в зону проводимости, срывается светом с одного из локальных уровней L (переход b на рис. 3). В том и в другом случаях поглощения положительная „дырка“ локализуется на локальном уровне L, так как, возникнув в полосе A, она заполняется электроном из локального уровня L, вследствие чего полоса A остается заполненной, а „дырка“ локализованной на локальном уровне. Попав в зону проводимости, электроны частично возвращаются в исходное состояние, частично застревают на локальных уровнях L, расположенных ниже зоны проводимости на расстоянии 0,1—0,5 eV, и частично локализируются на локальных F-уровнях, расположенных ниже зоны проводимости на 2,19 eV (KCl) и 1,96 eV (KBr).

При тепловом высвобождении электронов из локальных уровней L наблюдается видимая люминесценция, обусловленная переходом электронов из зоны проводимости на локальные F-уровни. А так как локальные уровни L расположены на различной глубине, то интенсивность видимой люминесценции изменяется в функции от температуры и также обнаруживает при определенных температурах несколько разных максимумов. Таким образом, локализация положительной дырки и электрона (F-центр) происходит в разных местах кристалла, и этим объясняется образование устойчивой окраски.

Участие локальных уровней L в процессах поглощения не учитывалось в предложенных ранее схемах уровней для щелочногалоидных кристаллов и поэтому образование устойчивой окраски по этим схемам было немыслимо. Вследствие диффузии положительных дырок в зоне A электроны на локальных F-уровнях должны были бы быстро с ними рекомбинировать, уничтожая окраску кристалла. Ультрафиолетовая люминесценция обусловлена в нашей схеме рекомбинацией электрона из F-уровня с положительной дыркой в зоне A, возникающей вследствие термического перехода электрона из зоны A на вакантное место на уровне L (переход c рис. 3). Вероятность заполнения вакантного места на локальном уровне L электроном из зоны A должна возрастать с повышением температуры по уравнению

$$\alpha = \alpha_0 e^{-W/kT}, \quad (1)$$

где W — разность энергии верхнего края зоны A и локального уровня L, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Появление максимумов в кривых измерения интенсивности ультрафиолетовой люминесценции KCl и KBr объясняется наличием нескольких групп локальных уровней L, находящихся на различном расстоянии от зоны A. С возрастанием температуры сначала заполняются вакантные места локальных уровней L₁, расположенных ближе других к верхнему краю зоны A. Интенсивность люминесценции также возрастает, так как увеличивается вероятность перехода электронов на

локальные уровни, что эквивалентно увеличению вероятности возникновения положительных дырок в зоне А. Интенсивность люминесценции, достигнув максимального значения, начинает затем падать вследствие уменьшения числа вакантных мест на уровнях L_1 . Следующий подъем кривой обусловлен переходом электронов из зоны А на локальные уровни L_2 , расположенные выше уровней L_1 .

Таблица 1

Распределение локальных уровней энергии в окрасенных кристаллах КСl и КВг

Электронные переходы	Значения энергии в eV	
	КСl	КВг
$A \rightarrow B$	7,6	6,58 (по максимуму поглощения)
$F \rightarrow B$	2,19	1,96
$F \rightarrow$ верхний край зоны А	4,57	4,2
$L_1 \rightarrow B$	0,089	0,12
$L_2 \rightarrow B$	—	0,19
$L_3 \rightarrow B$	0,23	0,26
$A \rightarrow L_1$? (< 0,4)	? (< 0,38)
$A \rightarrow L_2$	0,40	0,38
$A \rightarrow L_3$	—	0,46

Так как время пребывания положительной дырки в зоне А весьма мало по сравнению с продолжительностью жизни дырки на локальном уровне L , то интенсивность люминесценции определяется скоростью процесса термического заполнения вакантных мест на L -уровнях электронами из зоны А, т. е. скоростью образования положительных дырок в зоне А. Поэтому

$$\frac{dn}{dt} = -an = -\alpha_0 n e^{-W/kT}, \quad (2)$$

где n — число дырок на локальных уровнях L данной глубины.

Рекомбинация электронов из локальных уровней l с положительными дырками, возникающими в зоне А, действует как тушение ультрафиолетовой люминесценции*. Интегрируя (2), положив $n = n_0$ при $t = 0$, получаем

$$n = n_0 \exp\left(-\alpha_0 \int_0^t e^{-W/kT} dt\right). \quad (3)$$

В условиях эксперимента температура кристалла изменялась по закону

$$T = At^\beta, \quad (4)$$

где A и β постоянные, а t — время в секундах ($10 \leq t \leq 1000$). Поэтому (3) можно переписать в следующем виде:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0}{\beta A^{1/\beta}} \int_{T_0}^T e^{-W/kT} T^{(1-\beta)/\beta} dT\right). \quad (5)$$

Найдя отсюда интенсивность свечения и пользуясь методом вычисления, уже примененным автором (4), можно определить значения W для различных локальных уровней и таким образом получить их распределение по глубине по данным изменения интенсивности люминесценции в функции от температуры (табл. 1).

Саратовский государственный университет

Поступило
23 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк, ДАН, 24, 632 (1939). ² М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, 10, 237 (1940). ³ J. T. Randall and M. H. F. Wilkins Proc. Roy. Soc., A 184, 366 (1945). ⁴ М. Л. Кац, ДАН, 58, № 8 (1948). ⁵ R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. f. Phys., 68, 721 (1931). ⁶ E. Rexer, Phys. Z., 36, 602 (1935).

* Если эти переходы также сопровождаются свечением, то, как можно ожидать, оно должно быть за пределами прозрачности кварцевой трубки счетчика.