

М. Л. КАЦ и А. С. АНДРИАНОВ

## ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКРАШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КСI В ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 VI 1948)

Одним из нас <sup>(1)</sup> было исследовано температурное высвечивание окрашенных монокристаллов щелочногалоидных соединений в области низких температур. Было установлено, что упомянутые кристаллы, рентгенизованные при температуре жидкого воздуха, люминесцируют при их последующем нагревании от температуры жидкого воздуха до 0° С как в ультрафиолете, так и в видимой части спектра. Кривые их температурного высвечивания содержат по нескольку пиков, обусловленных наличием нескольких «полос» локальных уровней, расположенных на различной энергетической глубине. Оказалось также, что, после высвечивания первого пика кривой температурного высвечивания видимой люминесценции, концентрация центров окраски не только не уменьшается, а несколько возрастает. Отсюда следует, что свечение окрашенных щелочногалоидных кристаллов при низкой температуре, в отличие от их ультрафиолетовой люминесценции, обусловлено не распадом F-центров, а их образованием. В связи с этим было высказано предположение о том, что видимое свечение окрашенных щелочногалоидных кристаллов при низкой температуре вызывается тепловым высвобождением электронов, локализованных на акцепторных уровнях вблизи зоны проводимости, и их последующим переходом на вакантные F-уровни с излучением света. Полученные данные позволили вычислить глубину «полос» упомянутых акцепторных уровней относительно зоны проводимости. Однако для получения полного спектра локальных уровней, ответственных за люминесценцию окрашенных щелочногалоидных кристаллов в видимой части спектра, а также для более полного выяснения роли центров окраски в механизме видимого свечения необходимо исследовать температурное высвечивание этих кристаллов в более широком интервале температур, в котором, в отличие от исследованного ранее, произойдет обесцвечивание кристалла.

Из этих соображений нами предпринято исследование термолюминесценции окрашенных монокристаллов КСI в интервале от —183 до 200° С. Монокристаллы были выращены из расплава по методу Киропулоса и тщательно очищены от посторонних примесей. Измерения интенсивности свечения производились фотоэлектрическим фотометрированием при помощи вакуумного сурьмяно-цезиевого фотоэлемента и усилителя, представлявшего собой двухламповую мостовую схему с коэффициентом усиления порядка 10<sup>5</sup> и обладавшего постоянством нулевой точки в течение времени, вполне достаточного для измерения всей кривой температурного высвечивания. Окрашивание кристалла производилось рентгеновскими лучами при помощи технической трубки с вольфрамовым антикатодом при 4 мА и 80 кV.

На рис. 1 приведена кривая температурного высвечивания окрашенного кристалла KCl в видимой части спектра в упомянутом температурном интервале. Нагревание кристалла происходило почти равномерно со скоростью  $dT/dt = 0,75^\circ \text{C}/\text{сек}$ . Кривая содержит 6 ясно выраженных пиков, из которых четыре расположены в интервале от  $-183$  до  $0^\circ$ , который будем называть в дальнейшем первым интервалом, и два пика в области от  $0$  до  $200^\circ$  (второй интервал).

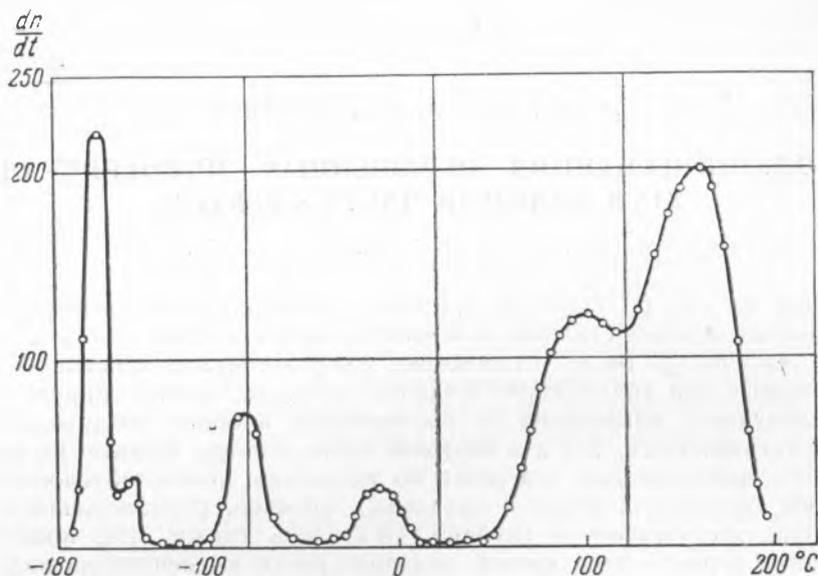


Рис. 1. Изменение интенсивности температурного высвечивания окрашенного кристалла KCl в функции от температуры. Скорость нагревания  $dT/dt = 0,75^\circ \text{C}/\text{сек}$ .

Кривая первого интервала может быть получена двумя способами: рентгенизацией кристалла при низкой температуре и последующим нагреванием его без предварительного подсвечивания видимым светом, либо при кратковременном подсвечивании кристалла, охлажденного до температуры жидкого кислорода, но окрашенного рентгеновскими лучами при комнатной температуре. Во втором случае кривая температурного высвечивания в первом интервале может быть воспроизведена многократно при повторном охлаждении окрашенного кристалла и кратковременном подсвечивании видимым светом. Если же высвечивание продолжить в область второго интервала и получить всю кривую температурного высвечивания, то кривая высвечивания при повторном охлаждении и освещении видимым светом более не воспроизводится, что, очевидно, является следствием полного обесцвечивания кристалла при нагревании до  $200^\circ$ . Отсюда следует, что в отличие от видимого свечения при низкой температуре свечение в той же области спектра при высоких температурах связано с уничтожением центров окраски.

Механизм свечения при высоких температурах во втором интервале, вероятно, такой же, как и при низких температурах, с той только разницей, что источником электронов, высвобождаемых термически в зону проводимости при высоких температурах, служат не уровни прилипания, расположенные вблизи зоны проводимости ( $0,1-0,5 \text{ eV}$ ), а более глубокие, заполненные локальные F-уровни. Следует при этом иметь в виду, что энергия тепловой диссоциации F-центра может быть значительно меньше энергии, необходимой для его оптической диссоциации, т. е. меньше порога внутреннего фотоэффекта <sup>(2)</sup>. Поэтому тепло-

вая диссоциация F-центров может происходить при сравнительно невысоких температурах. Электроны, высвобожденные с F-уровней, могут либо рекомбинировать с атомами галонда, с которых они были сорваны при образовании F-центров, либо повторно локализоваться на вакантном F-уровне с излучением света в видимой части спектра. Влиянием неглубоких уровней прилипания можно пренебречь, так как время задержки на них электронов при высоких температурах чрезвычайно мало

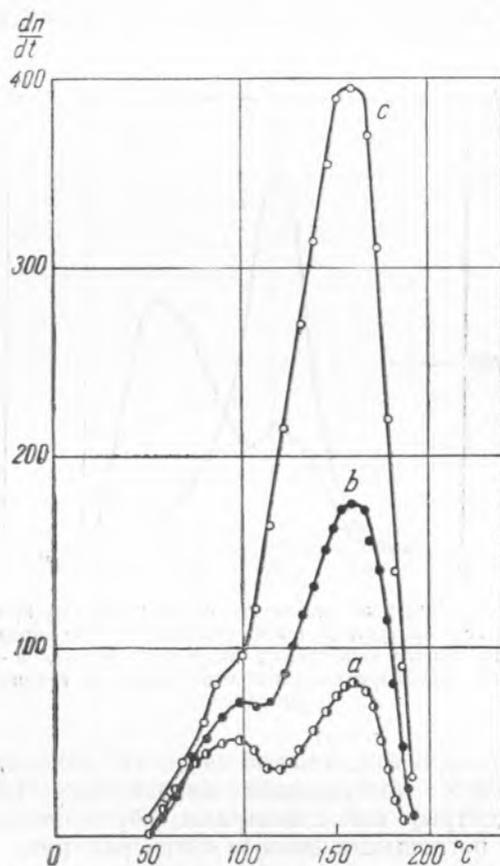


Рис. 2. Влияние продолжительности рентгенизации на форму кривых температурного высвечивания: *a*—5 мин., *b*—30 мин., *c*—2 часа рентгенизации

Соотношение интенсивности свечения между максимумами кривой рис. 1 сильно изменяется в кристаллах, подвергнутых длительному отжигу, и зависит также от времени рентгенизации кристалла. С увеличением времени рентгенизации интенсивность люминесценции в пике с максимумом при 160° растет значительно быстрее, чем в пике при 100°. Кривые температурного высвечивания (рис. 2) получены на одном и том же кристалле, рентгенизованном при комнатной температуре в течение различных промежутков времени — от 5 мин. (кривая *a*) до 2 час. (кривая *c*).

Весьма интересно действие видимого света на температурное высвечивание во втором интервале. Если снять кривую температурного высвечивания кристалла, рентгенизованного при комнатной температуре, но сохранявшегося в течение всего опыта в темноте, то она имеет вид, изображенный на рис. 3 (кривая *a*). Если же после рентгенизации осветить кратковременно кристалл видимым светом, то форма кривой тем-

пературного высвечивания изменяется (рис. 3, *b*); пик с максимумом при  $160^\circ$  исчезает и остается только первый пик с максимумом при  $100^\circ$ . Замечательно в этом эффекте то, что при таком изменении формы кривой световая сумма остается неизменной. Следовательно, под действием видимого света происходит какое-то превращение одних центров свечения в другие и притом в равных количествах. Последние менее чувствительны к действию видимого света, так как для их уничтожения кристалл должен подвергаться длительному освещению видимым светом.

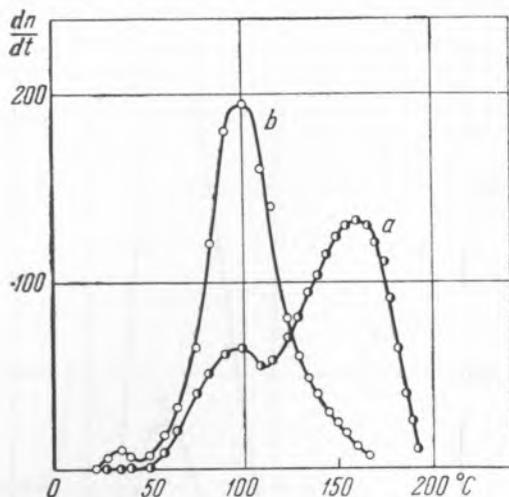


Рис. 3. Действие видимого света на форму кривых температурного высвечивания *a* — без предварительного освещения видимым светом, *b* — после предварительного освещения в течение 10 сек.

Выяснение вопроса о том, в какой связи это явление находится с так называемым явлением возбуждения окрашенных щелочногалондных кристаллов ( $F'$ -центры) или с центрами, обуславливающими длинноволновую полосу поглощения (полоса Оттмера), или, наконец, с образованием коллоидных частиц, требует дополнительных исследований.

Физический институт  
Саратовского государственного университета

Поступило  
3 V 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Л. Кац, ДАН, 58, 1935 (1947); М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк, ДАН, 24, 682 (1939). <sup>2</sup> С. И. Пекар, ЖЭТФ, 17, 868 (1947).