

П. П. ФЕОФИЛОВ

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ F -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 VII 1953)

1. В предыдущей заметке ⁽¹⁾ нами были описаны результаты исследования анизотропии люминесценции F -центров в кристаллах CaF_2 . Ниже излагаются результаты аналогичного исследования, проведенного для кристаллов фтористого лития и натрия *.

Как известно, при рентгенизации монокристаллов щелочно-галлоидных солей в них образуются центры окраски (так наз. F -центры), интерпретируемые обычно как электроны, локализовавшиеся в местах отсутствующего аниона (см. напр. ⁽²⁾). Люминесцентные явления, изучавшиеся до последнего времени в окрашенных щелочно-галлоидных кристаллах, ограничивались процессами, для объяснения которых требовалось привлечение полупроводникового механизма (фосфоресценция, термическое и оптическое высвечивание и т. п.) (см. напр. ⁽³⁾). В наиболее хорошо изученных хлористых, бромистых и иодистых солях щелочных металлов до сих пор, повидимому, не наблюдалось свечения, обусловленного переходами в самих F -центрах. Теоретическое рассмотрение допускает возможность такого непосредственного свечения F -центров в этих солях лишь при достаточно низких температурах ^(2, 4).

Недавно была опубликована статья Клика ⁽⁵⁾, в которой описана люминесценция рентгенизованного LiF , связанная с непосредственным возвращением центра окраски в основное состояние из возбужденного, достигаемого в результате оптического перехода. Автор допускает существование двух типов центров окраски — F -центров, обладающих максимумом поглощения при 250 м μ , и M -центров с максимумом поглощения около 460 м μ , причем люминесцентными свойствами наделяются лишь M -центры.

Нами обнаружено, что люминесцирующие центры окраски образуются также при рентгенизации и других фторидов, в частности NaF , который, как и LiF , может быть выращен в виде крупных монокристаллов, позволяющих проводить поляризационные исследования. Спектр поглощения рентгенизованного NaF приведен на рис. 1 *a*. Спектр поглощения центров окраски в LiF , полученный нами, практически не отличается от приведенного в статье Клика. Длинноволновые полосы поглощения обуславливают видимую окраску кристаллов: лимонно-желтую у LiF и оранжевую у NaF . Красно-оранжевая люминесценция NaF возбуждается с практически неизменным спектром во всей области спектрального поглощения кристаллов и весьма интенсивна при возбуждении в обеих полосах поглощения. При возбуждении рентгенизованных кристаллов LiF в области длинноволно-

* Исследование проведено на крупных монокристаллах LiF и NaF , выращенных и любезно предоставленных в наше распоряжение И. В. Степановым. Пользуемся случаем выразить И. В. Степанову нашу искреннюю признательность.

вой полосы поглощения (например излучением ртути с $\lambda = 436 \text{ м}\mu$) наблюдается яркая оранжевая люминесценция. Излучение с $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ вызывает яркую зеленую люминесценцию. Это позволяет, повидимому, приписать полосу поглощения, расположенную в близкой ультрафиолетовой части спектра ($\lambda_{\text{макс}} \approx 360 \text{ м}\mu$), центрам другого типа*. При более коротковолновом возбуждении, в согласии с данными Клика, выход люминесценции резко падает. Поэтому приводимые ниже данные для LiF получены при возбуждении кристаллов лишь в области длинноволновой полосы поглощения.

Длительность люминесценции, обусловленной переходами внутри центров, чрезвычайно мало ($\tau \ll 10^{-5}$ сек).

2. Люминесценция рентгенизованных монокристаллов LiF и NaF, возбуждаемая линейно-поляризованным светом, оказалась частично поляри-

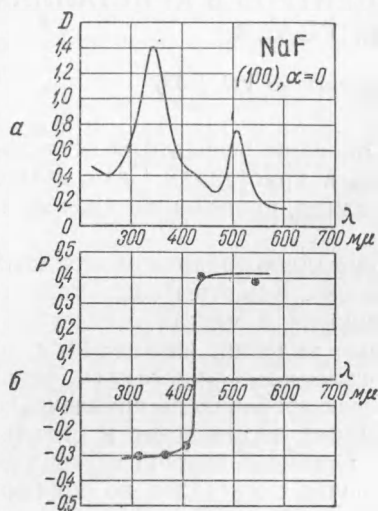


Рис. 1

зованной, причем, так же как и в случае CaF_2 , была обнаружена резко выраженная зависимость наблюдаемой степени поляризации от длины волны возбуждающего света и от положения электрического вектора возбуждающего света относительно кристаллографических осей. Первая зависимость (поляризационный спектр) имеет у NaF вид, совершенно аналогичный наблюдаемому в случае CaF_2 : поляризация изменяет знак при переходе от возбуждения в области длинноволновой полосы поглощения к возбуждению в области коротковолновой полосы (рис. 1 б). Практическое постоянство спектра излучения и наличие поляризации люминесценции при возбуждении NaF в области коротковолновой полосы убеждают в том, что обе полосы в спектре поглощения следует приписать центрам одного и того же типа. Характер поляризационного спектра свидетельствует о том,

что, при возбуждении люминесценции в области второй полосы поглощения, осцилляторы, описывающие поглощение и излучение, образуют между собой значительный (прямой) угол.

Характер азимутальной зависимости степени поляризации оказался, однако, совершенно иным, чем в случае CaF_2 . На рис. 2 и 3 изображена зависимость наблюдаемой степени поляризации от относительного расположения электрического вектора возбуждающего света и кристаллографических осей люминесцирующей пластинки. Пластинки вырезались из кристалла, так же как и в (1), параллельно плоскостям куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) (рис. 2 а).

Сравнение рис. 2 и 3 с рис. 2 из (1) показывает, прежде всего, что «фаза» азимутальных зависимостей у LiF и NaF смещена на $\pi/2$ по сравнению со случаем CaF_2 . Абсолютные значения степени поляризации в максимумах азимутальной зависимости значительно меньше, чем у CaF_2 ; в минимумах поляризация не достигает нулевого значения. Все зависимости выражены значительно менее резко.

3. Различие азимутальных кривых, наблюдаемых для CaF_2 с одной стороны и для LiF и NaF — с другой, свидетельствует о различном расположении элементарных осцилляторов в этих случаях. Анализ зависимостей, наблюдаемых в случае LiF и NaF, приводит к заключению, что здесь

* Следует заметить, что мы пока не касаемся вопроса о природе излучаемых центров окраски. Поэтому принятое нами обозначение, F-центры, нужно рассматривать как в значительной мере условное.

осцилляторы, описывающие длинноволновое поглощение и излучение*, располагаются в кристаллах вдоль шести осей второго порядка (оси $6 G_2$), проходящих через середины противоположных ребер элементарного куба (рис. 2 б). Круговые осцилляторы, описывающие коротковолновое поглощение, располагаются, соответственно, в плоскостях ромбододекаэдра (110).

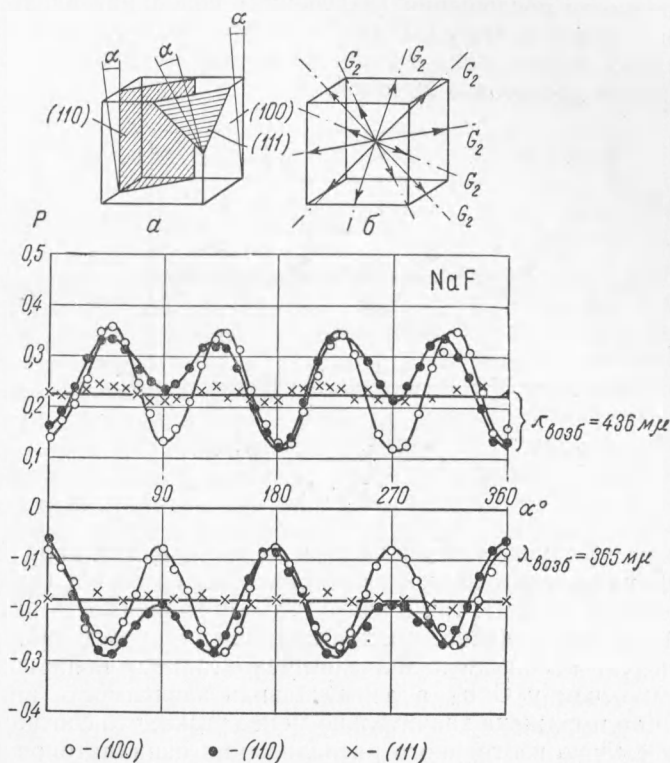


Рис. 2

Расчет этой модели расположения элементарных осцилляторов, выполненный в предположении их полной анизотропии**, приводит к следующим выражениям для азимутальной зависимости степени поляризации люминесценции:

Плоскость	Возбуждение	
	в 1-й полосе	во 2-й полосе
(100)	$\frac{1 + \sin^2 2\alpha}{3}$	$-\frac{1 + \sin^2 2\alpha}{5}$
(110)	$\frac{2 + 7 \sin^2 \alpha - 6 \sin^4 \alpha}{6 + \sin^2 \alpha}$	$-\frac{2 + 7 \sin^2 \alpha - 6 \sin^4 \alpha}{10 - \sin^2 \alpha}$
(111)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{14}$

Характер экспериментально найденных зависимостей полностью соответствует рассчитанному. Некоторое расхождение в абсолютных значениях

* Мы пользуемся той же классической осцилляторной моделью, что и в (1).

** Подробный расчет будет приведен в другом месте.

поляризации (незначительное у LiF и несколько большее у NaF) может быть обусловлено, как и в случае CaF₂, неполнотой анизотропии элементарных осцилляторов.

Если ввести для характеристики анизотропии элементарных излучателей фактор анизотропии (β), определяемый как отношение вероятности поглощения (или излучения) колебаний, перпендикулярных оси осциллятора, к вероятности поглощения (излучения) колебаний вдоль оси осциллятора, то оказывается, что у LiF (и CaF₂) $\beta \approx 0,02-0,025$; у NaF $\beta \approx 0,1$. Таким образом, степень анизотропии элементарных осцилляторов *F*-центров оказывается достаточно высокой.

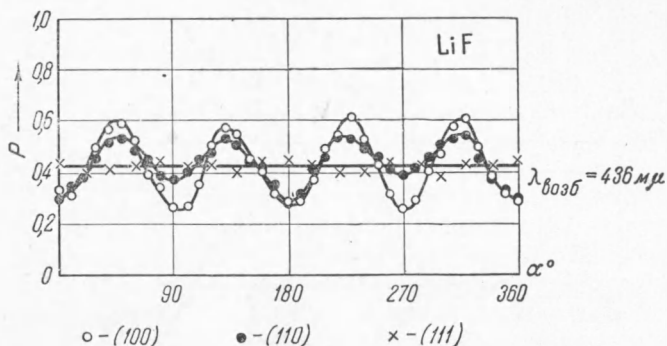


Рис. 3

Так же как и в случае CaF₂, у пластинок, вырезанных параллельно плоскости (110), наблюдается как «спонтанная» поляризация (при возбуждении естественным светом), так и азимутальная зависимость интенсивности люминесценции при линейно поляризованном возбуждении. Однако, в случае LiF и NaF абсолютные значения «спонтанной» поляризации значительно меньше, чем у CaF₂, а азимутальная зависимость интенсивности люминесценции выражена значительно менее резко, что соответствует приближению к случаю изотропного расположения осцилляторов (в изотропных растворах, как известно, $P_{\text{спонт}} = 0$, а $I(\alpha) = \text{const}$). Расчет показывает, что при расположении осцилляторов вдоль осей $6G_2$: $P_{\text{спонт}} = -\frac{\cos 2\alpha}{13}$ (при «длинноволновом» возбуждении) и $\frac{\cos 2\alpha}{19}$ (при «коротковолновом» возбуждении), а интенсивность люминесценции равна, соответственно, $\frac{6 + \sin^2\alpha}{7}$ и $\frac{10 - \sin^2\alpha}{10}$. Результаты расчета полностью согласуются с экспериментальными данными.

Поступило
6 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Феофилов, ДАН, 92, № 3 (1953). ² Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М., 1950. ³ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1951; П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951. ⁴ С. И. Пекар, ЖЭТФ, 22, 641 (1952). ⁵ С. С. Klick, Phys. Rev., 79, 894 (1950).