

П. П. ФЕОФИЛОВ

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ F-ЦЕНТРОВ В CaF_2

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

1. Спектральное поглощение центров, образующихся при аддитивном и субтрактивном окрашивании кристаллов CaF_2 , исследовалось в ряде работ (1-5). Во всех этих работах центры окраски рассматривались по аналогии с F-центрами, хорошо изученными в кристаллах щелочно-галогидных солей.

Изучая спектры поглощения, авторы, повидимому, не обратили внимания на весьма интенсивную красную люминесценцию, наблюдаемую у кристаллов CaF_2 , содержащих F-центры*. Нами эта люминесценция была обнаружена у кристаллов CaF_2 , окрашенных как аддитивными (нагревание в парах кальция, магния, лития и других металлов, электролиз нагретых кристаллов), так и субтрактивными методами (рентгенизация, облучение α -, β - и γ -лучами радия, коротковолновое ультрафиолетовое облучение). Спектр возбуждения люминесценции совпадает со спектром поглощения F-центров, что позволяет приписать люминесценцию этим центрам, которые можно рассматривать как электроны, локализовавшиеся в вакантных узлах ионов галоида.

Спектр поглощения окрашенных кристаллов изображен на рис. 1, а. Полоса поглощения, расположенная в средней части видимой спектральной области, определяет красно-фиолетовую окраску кристаллов, содержащих люминесцирующие центры. Спектр люминесценции представляет широкую полосу, перекрывающуюся в своей коротковолновой части с длинноволновым краем полосы поглощения. Спектры как поглощения, так и излучения практически не зависят от способа окрашивания, что позволяет сделать вывод о тождественности F-центров, получаемых аддитивными и субтрактивными методами. При достаточно интенсивном аддитивном окрашивании CaF_2 наряду с люминесцирующими центрами образуются нелюминесцирующие, которые, повидимому, следует отождествить с коллоидными частицами металлического кальция (?). Полоса поглощения этих центров также расположена в центре видимой части спектра, однако несколько смещена в длинноволновую сторону, что определяет синюю окраску кристаллов, содержащих нелюминесцирующие центры.

Спектр люминесценции практически не зависит от длины волны возбуждающего света**. Особенно яркую люминесценцию можно наблюдать

* Возможно, впрочем, что именно эту люминесценцию наблюдал Пржибрам (6), приписавший красное свечение, наблюдавшееся им в некоторых случаях у CaF_2 , двухвалентным ионам самария. Если красная люминесценция, наблюдавшаяся Пржибрамом, тождественна с изучавшейся нами, то его интерпретацию следует признать ошибочной, поскольку в нашем случае люминесценция, несомненно, связана с окраской, определяемой F-центрами.

** При возбуждении светом с $\lambda = 578 \text{ м}\mu$ наблюдается так называемая «стоксова отсечка» — ослабление коротковолновой части спектра люминесценции.

при возбуждении кристаллов излучением ртутной лампы с $\lambda = 546, 365$ и $313 \text{ м}\mu$. Длительность люминесценции чрезвычайно мала и не поддается измерению обычными фосфороскопическими методами или методом «тауметра» ($\tau \ll 10^{-5}$ сек.).

2. Наиболее существенным результатом настоящей работы представляется обнаружение поляризации люминесценции F-центров при возбуждении кристаллов линейно-поляризованным светом, а также зависимости

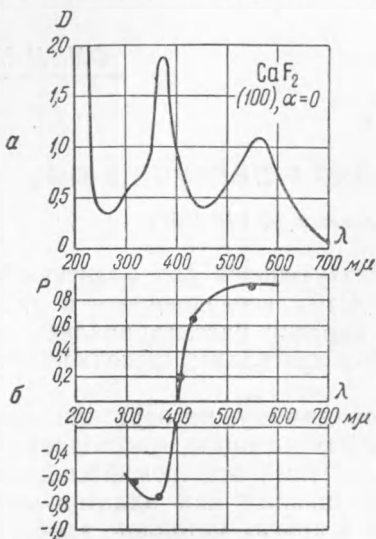


Рис. 1

плоскости куба (100), то степень поляризации люминесценции меняется при изменении азимута пластинки от значений, близких к 1, до исчезающе малых величин, несмотря на то, что кубические кристаллы CaF_2 оптически изотропны. На рис. 2 приведены азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции пластинок окрашенного CaF_2 , вырезанных параллельно плоскостям куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) (см. рис. 2, а) и возбуждаемых перпендикулярно к плоскости пластинки светом с $\lambda = 546$ и $365 \text{ м}\mu$. Как можно видеть из этих кривых, степень поляризации люминесценции меняет знак при переходе от возбуждения в области длинноволновой полосы поглощения ($\lambda = 546 \text{ м}\mu$) к возбуждению в области второй полосы ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$). Зависимость степени поляризации от длины волны возбуждающего света (поляризационный спектр) для случая $\alpha = 0$ (плоскость (100)) изображена на рис. 1, б. Обращает на себя внимание поразительное сходство поляризационного спектра люминесценции окрашенного CaF_2 с типичными поляризационными спектрами, наблюдаемыми у красителей (см. например, (8)).

Абсолютные значения степени поляризации люминесценции значительно превышают значения, наблюдаемые в изотропных растворах, где, как известно, $-0,33 \leq P \leq 0,5$ (8, 9). Это свидетельствует о том, что F-центры следует рассматривать как анизотропные образования, расположенные в кристалле не хаотически, а ориентированные вполне определенным образом под действием сил кристаллической решетки. О высокой степени упорядоченности расположения элементарных излучателей F-центров говорит также резко выраженная азимутальная зависимость степени поляризации люминесценции. Отрицательные значения степени поляризации, наблюдаемые при возбуждении в области второй полосы поглощения, указывают, что в этом случае поглощающие и излучающие осцилляторы составляют между собой прямой угол.

3. В качестве простейшей модели, описывающей анизотропию процесса люминесценции, можно, очевидно, воспользоваться классической осцилляторной моделью. В этой модели излучение и поглощение в первой полосе описываются линейными, полностью анизотропными осцилляторами (π -компоненты); коротковолновое поглощение может быть описано с помощью круговых осцилляторов, расположенных в плоскости, перпендикулярной направлению линейных осцилляторов (σ -компоненты). В кристаллической решетке элементарные осцилляторы ориентируются в определенных направлениях, определяемых симметрией поля, окружающего F-центр.

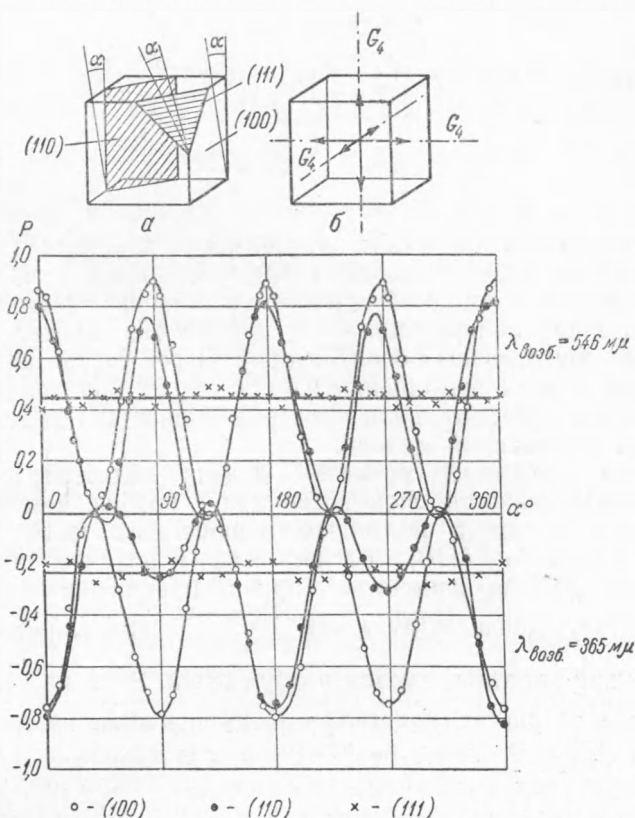


Рис. 2

Анализ азимутальной зависимости, изображенной на рис. 2, приводит к заключению, что виртуальные осцилляторы, описывающие излучение и длинноволновое поглощение, располагаются в кристалле CaF_2 параллельно ребрам элементарного куба, т. е. вдоль осей четвертого порядка (оси $3 G_4$) (см. рис. 2, б). Круговые осцилляторы коротковолнового поглощения располагаются параллельно плоскостям куба (100).

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

Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 2, находятся в полном согласии с рассчитанными. Некоторые расхождения в предельных значениях поляризации (0,9 вместо 1,0) могут быть обусловлены как чисто экспериментальными обстоятельствами (несовершенство ориента-

* Подробный расчет будет приведен в другом месте.

ции пластинок, несовершенство самих кристаллов), так и невозможностью рассматривать осцилляторы как полностью анизотропные, а также возможным деполаризующим действием тепловых колебаний решетки.

Т а б л и ц а 1

Пло- скость	В о з б у ж д е н и е	
	в 1-й полосе	во 2-й полосе
(100)	$\cos^2 2\alpha$	$-\cos^2 2\alpha$
(110)	$\cos 2\alpha \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 1}$	$-\cos 2\alpha \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 - \cos^2 \alpha}$
(111)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$

Расчет показывает, что в том случае, когда пластинка вырезана из кристалла параллельно плоскости (110), поляризация люминесценции может наблюдаться и при возбуждении естественным светом (так называемая «спонтанная поляризация»⁸), причем она должна быть равна для полностью анизотропных осцилляторов $\frac{1}{3} \cos 2\alpha$ при возбуждении в области первой полосы поглощения и $-\frac{1}{5} \cos 2\alpha$ при коротковолновом возбуждении. Экспериментальная проверка полностью подтвердила это следствие рассматриваемой модели.

Любопытным следствием принятой модели является азимутальная зависимость интенсивности люминесценции, возбуждаемой линейно-поляризованным светом в пластинке окрашенного CaF_2 , вырезанной параллельно плоскости (110). Расчет показывает, что интенсивность люминесценции должна изменяться при вращении кристалла вокруг направления возбуждающего луча как $\frac{1 + \cos^2 \alpha}{2}$ при длинноволновом и как $\frac{2 + \sin^2 \alpha}{3}$ при коротковолновом возбуждении. Этот, на первый взгляд парадоксальный результат (кристаллы CaF_2 оптически изотропны!) также полностью подтверждается на опыте.

Поступило
6 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Mollwo, Gött. Nachr., 1, 79 (1934). ² R. Herman, S. Silverman, JOSA, 37, 871 (1947). ³ A. Smakula, Phys. Rev., 77, 408 (1950). ⁴ S. Barile, J. Chem. Phys., 20, 297 (1952). ⁵ F. Lüty, Z. f. Phys., 134, 596 (1953). ⁶ K. Przibram, Nature, 139, 329 (1937); Z. f. Phys., 107, 709 (1937); К. Пржибрам, ДАН, 56, 31 (1947); Библиография в книге П. Прингсгейма, Флуоресценция и фосфоресценция, М., 1951. ⁷ M. Mauegl, Sitzungsber. Österr. Akad., 160, 31 (1951). ⁸ П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, 36, 417 (1948). ⁹ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М. — Л., 1951.