

Усаров А. С.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Ge^{2+V_C^-}$ – ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ. I. KCl-Ge

A.S. Usarov

LUMINESCENCE OF $Ge^{2+V_C^-}$ – CENTRES IN ALKALI HALIDES. I. KCl-Ge

УДК:535.37;548.736

Исследованы спектральные и поляризационные характеристики люминесценции кристаллах KCl-Ge в диапазоне температур 4,2-400К. Обнаружены три полосы излучение $Ge^{2+V_C^-}$ центров полосы при 3.60 и 3.52 эВ обусловлены переходами из тетрагональных (T) минимумы соответственно синглетного релаксированных возбужденных состояний $Ge^{2+V_C^-}$ - центров. Излучения при 2,85 эВ обусловлены переходами из B - или C_x - минимумы. Наличие двух C_m . полос излучение связано с нарушением энергетической эквивалентности ЯН - теллеровских минимумы одной симметрии, ну разной ориентации из-за катионный вакансий, ассоциированной с ионами Ge^{2+} .

For the first time spectral, polarization and kinetic characteristics of luminescence of $Ge^{2+V_C^-}$ centres in KCl-Ge have been investigated in the temperature region of 1.7 to 400 K. Six emission bands have been found, originating from the Jahn-Teller tetragonal (T) minima of singlet and triplet relaxed excited states as well as from the triplet state X minima of lower symmetry, all split by cation vacancy near Ge^{2+} ion. An emission band, supposingly assigned to the transitions from B or C_x state, has also been found. Temperature dependences of polarization degrees, intensities and decay times of these bands have been investigated. Experimental manifestations of complicated relaxation and thermostimulated processes in the singlet and triplet excited states of $Ge^{2+V_C^-}$ centres as well as those of the processes of cation vacancy reorientation around Ge^{2+} ion have been detected.

1. Введение

Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК), активированные двухвалентными ионами германия, обладающими заполненной оптической s-оболочкой, представляют собой системы с сильным электрон-фононным взаимодействием. Как и другие двухвалентные примеси в ЩГК, ионы Ge^{2+} , вероятнее всего, ассоциированы с катионными вакансиями (V_C^-). Обладая целым рядом очень интересных особенностей, $Ge^{2+V_C^-}$ -центры в ЩГК представляют большой интерес для спектроскопии примесных центров в кристаллах. В частности, наличие изотопов германия как с полуцелым, так и с нулевым спином ядра позволяет использовать эти системы для изучения влияния сверхтонкого взаимодействия на характеристики люминесценции. В связи с малым ионным радиусом Ge^{2+} можно ожидать также проявления различных эффектов, связанных с

нецентральной положением Ge^{2+} в кристаллической решетке.

Однако в отличие от других центров люминесценции такого типа (Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+}) центры $Ge^{2+V_C^-}$ в ЩГК почти не исследованы. Впервые эти системы были синтезированы в 1958 г. Н. Лушик в Тарту [1]. При комнатной температуре наблюдалось A_T -излучение $Ge^{2+V_C^-}$ - центров в KCl-Ge около 2,4 эВ, поляризационный спектр которого был измерен позже в [2]. Спектры люминесценции и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) $Ge^{2+V_C^-}$ -центров в KCl были изучены при 1,9 К в [3,4]. При возбуждении в A-полосе поглощения наблюдались четыре разных спектра ОДМР и четыре полосы излучения в области 2,5-2,3 эВ, связываемые с $Ge^{2+V_C^-}$ -центрами разной структуры. В [5], кроме известной A_T -полосы излучения, обнаружена полоса 1,84 эВ, интерпретированная как A_X -излучение. В [6] обнаружена полоса 1,80 Эв обозначенная как A_{XI} (см. также [7]).

Настоящая работа - первая из запланированного нами цикла исследований люминесценции $Ge^{2+V_C^-}$ -центров в ЩГК методами поляризационной спектроскопии в широком диапазоне температур с использованием временного разрешения и направленных внешних воздействий. Цель исследования – выяснение структуры и свойств возбужденных состояний $Ge^{2+V_C^-}$ -центров, особенностей происходящих в них процессов и характера взаимодействий, определяющих как вышеуказанную структуру, так и протекание этих процессов. Здесь мы рассмотрим спектральные, поляризационные, и кинетические характеристики люминесценции $Ge^{2+V_C^-}$ -центров в KCl-Ge. Кристаллы KCl- Ge, содержащие $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $Ge^{2+V_C^-}$, были аналогичны использованным в [3,4]. Перед каждым экспериментом образцы закаливались путем быстрого охлаждения до комнатной температуры после прогрева их на воздухе до 700°C.

Экспериментальная установка и методика измерения спектральных и кинетических характеристик излучения были аналогичными описанным в [8,9]. Поляризация излучения исследовалась в основном при наблюдении перпендикулярно возбуждающему

лучу (в направлении [010]), а также при наблюдении «напросвет» (в направлении [100]). Возбуждение осуществлялось линейно поляризованным светом с электрическим вектором $\vec{E}_{\parallel}||[001]$ первом случае и с $\vec{E}_{\parallel}||[001]$ ($\alpha=0^\circ$) и $\vec{E}_{\parallel}||[001]$ ($\alpha=45^\circ$) - во втором, где α - угол между \vec{E} и осью C_4 кристалла. В первом случае возбуждающий свет выделялся монохроматором СФ-4, во втором - ДМР-4. Для учета фона непосредственно перед криостатом устанавливался оптический фильтр, не пропускающий возбуждающего света, но прозрачный в той же спектральной области, что и фильтры, выделяющие исследуемое излучение. Значение фона исправлялось на величину пропускания этого фильтра, измеренную в тех же условиях в отсутствие кристалла. Степень поляризации P определялась как отношение $(I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ -интенсивности излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению \vec{E} .

2. Спектральные и поляризационные характеристики

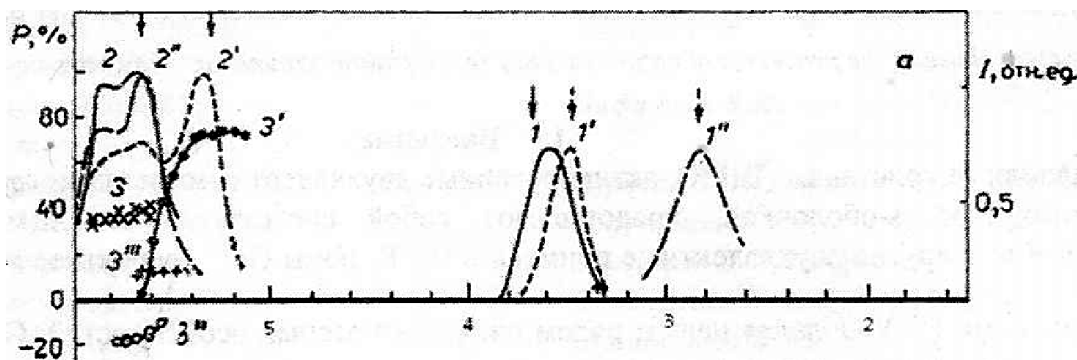


Рис. 1. Спектры излучения (1, 1', 1'') и возбуждения (2, 2', 2'') кристалла KCl-Ge при 4,2 К (а, кривые 1, 1', 2, 2', 2'') и 90 К (а, кривые, 1''). Стрелками указаны энергии излучения и возбуждения, выделенные при измерении соответствующих спектров. Спектры поляризации, измеренные при 4,2 К (3, 3'), 90 К (3'') для выделенных фильтрами: а - C_{12} - (3), C_{11} (3') и $B(Cx?)$ - (3'') полос излучения;

Излучение 3,60 эВ возбуждается только в коротковолновой (C_3, C_2) области С-полосы поглощения (рис. 1,а, кривая 2). Степень его поляризации составляет «40% и очень слабо зависит от энергии возбуждения (кривая 3). Излучение 3,52 эВ возбуждается в основном в длинноволновой (СО области С-полосы поглощения (кривая 2')). Степень его поляризации при этом составляет (70% (кривая 3')) и уменьшается с увеличением энергии возбуждения. При $T>80$ К, когда излучение 3,60 эВ затухает, степень поляризации излучения 3,52 эВ в области C_3 - и C_2 -полос поглощения становится отрицательной. Оба излучения поляризованы вдоль осей C_4 кристалла. Характеристики излучения при 3,60 и 3,52 эВ Ge^0 -центров качественно подобны наблюдавшимся соответственно для коротковолнового (C_2) и длинноволнового (СО компонентов синглетного

Ст-излучения Sn^c -центров в ЩГК (см., напр. [10,11]).

Излучение при 2,85 эВ возбуждается в основном в коротковолновой (C_3, C_2) области С-полосы поглощения (рис. 1, а, кривая 2''). Поляризационные свойства этого излучения необычны. При наблюдении «напросвет» и $\alpha=0^\circ$ степень поляризации при 90К

В спектре поглощения кристалла KCl-Ge при 4,2 К наблюдается интенсивная С-полоса, расщепленная на три компонента (C_3, C_2, C_1), более слабая В-полоса и еле заметная А-полоса.

В исследуемом интервале температур (4,2-450 К) в излучении кристалла KCl-Ge проявляются трёх полос (рис. 1, кривые 1,1', 1''): при 3,60 и 3,52 эВ; 2,85 эВ. при 4,2 К доминируют полосы при 3,60 и 3,52эВ, а при 110 К - 2,85эВ. Три самые коротковолновые полосы излучения возбуждаются только в С-полосе поглощения (рис.

1, а), а остальные - во всех полосах поглощения $Gq^{2+L>C}$ -центров, но с разной эффективностью. Положения максимумов в спектрах возбуждения для всех исследуемых полос излучения практически совпадают (ср.

кривые 2, 2', 2''), что позволяет, связать их с электронными переходами между состояниями $GE^{2+L>C}$ -центров одного типа.

отрицательна и абсолютное значение ее уменьшается с уменьшением энергии возбуждения (кривая 3''). При $\alpha=45^\circ$ степень поляризации положительна (кривая 3'''). Таким образом, при возбуждении в области максимума C_2 полосы поглощения степень поляризации изменяется от -10% для $\alpha=0^\circ$ до +10-15% для $\alpha=45^\circ$, а при возбуждении на длинноволновом спаде этой полосы излучение поляризовано преимущественно в направлении $\langle 111 \rangle$. Следует подчеркнуть, что при обоих возбуждениях спектры исследуемого излучения совпадают. Измерить полные спектры поляризации излучения при 2,85 эВ не удалось из-за его малой интенсивности и перекрытия с другими полосами излучения. Природа этого интересного излучения пока неясна. Оно может быть связано с переводами из минимумов В-состояния, или из C_x - минимумов синглетного состояния. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Сопоставление характеристик излучения Ge^c -центров в KCl-Ge с характеристиками других изученных ранее z^2 -центров в ЩГК (особенно Sn^{2+} oc -центров [10,11]) позволяет дать следующую предварительную интерпретацию описанных выше

полос излучения. Полосы при 3,60, 3,52 эВ и 2,49, 2,37 эВ обусловлены переходами из тетрагональных (Т) минимумов соответственно синглетного (C_{T2} , C_T) и триплетного (A_{X2} , A_{T1}) релаксированных возбужденных состояний Ge^{2+} -центров. Излучение при 2,85 эВ обусловлено переходами из В- или C_X -минимумов. Наличие двух C_T , A_T - и A_X -полос излучения связано с нарушением энергетической эквивалентности ян-теллеровских минимумов одной симметрии, но разных ориентации из-за катионной вакансии, ассоциированной с ионом Ge^{2+} . Из сопоставления экспериментальных результатов с теорией (см. напр., [12]) можно заключить, что тетрагональные невырожденные (Z) минимумы синглетного и триплетного состояний расположены энергетически ниже, чем дважды вырожденные (X, Y) минимумы.

Литература:

1. Лущик Н. Е. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958, 7, 119-139.
2. Зазубович С. Г., Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б. // Оптика и спектр., 1963,15, вып. 3, 381-388; Изв. АН СССР, сер. физ., 1963, 27, №5, 656-660.
3. Баранов П. Г., Ветров В. А., Романов Н. Г., Топа В. // ФТТ, 1985, 27, №9, 2749-2751.
4. Baranov, P.G., Vetrov, V.A., Romanov, N.G., Topa, V. // Phys. status solidi (b), 1986, 136, №2, 699-707.
5. Kang, J.G., Jh, S.K., Gili, Y.H., Shim, J.K., Chang, K.J. // Phys. Chem. Sol., 1988, 49, № 7, 813-818.
6. Усаров А.С. // Известия ВУЗов, №5, 2009, 51 -53
7. Зазубович С.Г., Нагирный В., Соовик Т., Усаров А.С., // Изв. АН Эстонии. Физ.матем., 1990,39, №1, 56-68.
8. Nagirnyi, V., Soovik, T., Zazubovich, S., Janson, N. // Phys. status solidi (b), 1983, 120, № 1, 117-122.
9. Hizhnyakov, V., Liidya, G., Nagirnyi, V. Soovik, T., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1983, 120, № 1, 105-115.
10. Lushchik, N., Zazubovich, S. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G.Zavt). Tallinn, 1972 483-504.
11. Fukuda, A. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G.Zavt). Tallinn, 1972, 505-527.
12. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1978, 86, № 2, 733-739.

Рецензент; д.ф.-м.н., профессор Тайиров М.