

Усаров А.С.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Ge^{2+u\bar{c}}$ – ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ. II. KBr-Ge

A.S. Usarov

POLARIZED LUMINESCENCE OF $Ge^{2+u\bar{c}}$ – CENTRES IN ALKALI HALIDES. II. KBr:Ge

УДК: 535.37;548.736

Исследованы спектральные и поляризационные характеристики люминесценции кристалла KBr:Ge в диапазоне температур 4,2 - 400K. Обнаружены три полосы излучения $Ge^{2+u\bar{c}}$ -центров, все полосы излучения обусловлены переходами из тетрагональных (T) минимумов соответственно синглетного (С₁ С₁) релаксированного возбужденного состояния $Ge^{2+u\bar{c}}$ -центров.

The spectral and polarization characteristics of a crystal KBr. Ge luminescenc in a range of temperatures 4,2-400K are investigated. Three bands of emission of the $Ge^{2+u\bar{c}}$ centres are found out, all bands are caused by transitions the J aim- Teller tetragonal (T) minima accordingly to singlet and triplet elaxed excited states of $Ge^{2+u\bar{c}}$ -centres.

1. Введение

Центры двухвалентного германия в щелочно-алоидных кристаллах (ЩГК) представляют большой интерес для спектроскопии возбужденных состояний систем с заполненной s-оболочкой. Детальное исследование люминесценции этих центров было начато нами в [1], где в широком интервале температур были изучены характеристики синглетного и триплетного излучения $Ge^{2+u\bar{c}}$ -центров в CCl-Ge. В настоящей работе аналогичное исследование проведено для кристалла KBr-Ge.

Кристаллы KBr, активированные германием, были впервые синтезированы в Тарту [2]. Некоторые щтичбские характеристики KBr-Ge при комнатной емпературе изучены в [2-5]. Предварительное исследование спектров поглощения и люминесценции KBr-Ge при низких температурах выполнено в [6], а спектров (птически детектируемого магнитного резонанса в [7].

Нами исследовались кристаллы KBr-GeBr₂ (с юнцентрацией германия 0,2% в расплаве), выращенные по методу Стокбаргера в вакууме. Для выращивания кристалла использовалась изготовленная из интетического кварца тщательно очищенная ампула с рипаянным кварцевым краном. В ампулу вместе с усками зонноочюенного KBr был помещен растертый в порошок металлический германий высокой истоты. После высушивания KBr при постоянной ткачке ампулы адсорбционным насосом при 100, 200 и 500 °C через кран в ампулу впускался очищенный рехкратной перегонкой, нагретый до 40°C бром. объем ампулы был рассчитан таким образом, чтобы оличество брома в ней при 20°C соответствовало ассчитанному по реакциям синтеза GeBr₂ количеству Ge+2Br₂ GeBr₄, GeBr₄+Ge -> 2GeBr₂.

Металлический Ge был взят в 5-кратном избытке. После впускания брома кран был закрыт и ампула

запаяна. Синтез GeBr₂ проводился при 240°C в течение 5 ч.

Методика измерения спектральных и поляризационных характеристик излучения была аналогичной описанной в [1, 8], но для исследования красного излучения использовался ФЭУ-83, охлаждаемый парами азота. .

2. Спектральные и поляризационные характеристики

Спектр поглощения $Ge^{2+u\bar{c}}$ -центров в ЩГК имеет характерный для «легких» ртутеподобных ионов вид, свидетельствующий о сильном электрон-фононном и слабом спин-орбитальном взаимодействии в нерелаксированном возбужденном состоянии: самая интенсивная С-полоса расщеплена на три компонента (С₁, С₂, С₃), А-полоса еле заметна, а В-полоса расположена в два раза ближе к А-полосе, чем к С-полосе.

При 4,2 К в спектре излучения KBr-Ge наблюдаются три полос: при 3,33 и 2,95 эВ; при 2,92 (рис. 1, кривые 1,Г,1"). Положения максимумов и полуширины полос в спектрах их возбуждения (кривые 2, 2', 2'') практически совпадают, что может указывать на принадлежность всех этих полос излучения центрам $Ge^{2+u\bar{c}}$ одного типа.

Две самые коротковолновые полосы излучения возбуждаются только в С-полосе поглощения, причем излучение 3,33 эВ только в С₂-и С₃-компонентах этой полосы (рис. 1 ,а, кривая 2), а излучение 2,95 эВ преимущественно в С₁-компоненте (кривая 2').

При 4,2 К полосы излучения 3,33 и 2,95 эВ поляризованы в направлении <100> кристалла на 55-60 и на 80% при возбуждении в области С₂ - и С₁ -полос поглощения соответственно (кривые 3 и 3'). С увеличением энергии возбуждения степень поляризации излучения 3,33 эВ несколько уменьшается, а степень поляризации излучения 2,95 эВ меняет знак, достигая - 40% в области С₃-полосы. Резкое тушение первой полосы наблюдается около 60 К, а тушение второй полосы - около 195 К. Некоторое уменьшение степени поляризации по мере затухания люминесценции связано, вероятнее всего, с перекрытием исследуемых полос другими полосами излучения KBr-Ge.

Спектральные и поляризационные характеристики полос излучения 3,33 и 2,95 эВ аналогичны характеристикам полос, наблюдавшимся ранее соответственно для С₂- и Сркомпонентов синглет- 2+ О ного излучения $Sn^{2+u\bar{c}}$ -центров в ЩГК [9, 10], а также $Ge^{2+u\bar{c}}$ -центров в KCl-Ge [1], что позволяет дать им ту же интерпретацию(см. также [11,12]).

Слабое излучение 2,92 эВ (рис.1, а, кривая 1'') сильно перекрывается C_{T1} излучением Ge^{2+Uc} -центров (1'), поэтому установить его спектр возбуждения в области С-полосы поглощения невозможно. Сравнительные спектры синего излучения при возбуждении в С₁-, С₂-, С₃-полосах, а также температурные зависимости его интенсивности и степени поляризации, можно заключить, что в С₁-полосе излучение 2,92 эВ практически не возбуждается, а в С₂-, С₃-полосах возбуждается, но слабо. В то же время, поляризованное излучение 2,92 эВ возбуждается в В- и А-полосах поглощения Ge^{2+Uc} -центров, причем спектр возбуждения его (рис.1, а, кривая 2'') совпадает со спектром возбуждения A_{T1} излучения.

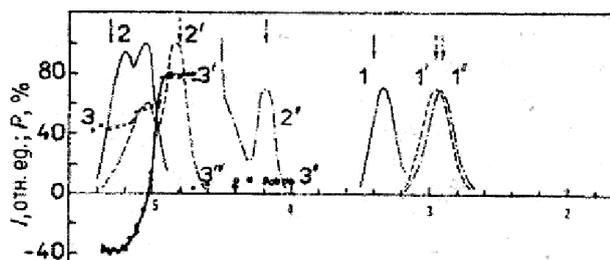


Рис. 1. Спектры излучения (1, 1', 1''), возбуждения (2, 2', 2'') и поляризации (3, 3', 3'') кристалла КВг-Ge, измеренные: а - при 4,2 К для излучения C_{T2} (1-3), C_{T1} , (1'-3') и В (Γ '-3''); (кривая 3'' измерены с использованием фильтров 436Hg+C3C-22 при наблюдении «напросвет» для $\alpha = 0^\circ$ (3'')).

При исследовании поляризационных характеристик этого излучения в условиях наблюдения «напросвет» установлено, что при 4,2 и 80 К $P=8-10\%$ как в случае $\alpha=0^\circ$, так и в случае $\alpha=45^\circ$ (рис. 1, а, кривые 3'' и 3''') [12] (α - угол между электрическим вектором линейно-поляризованного возбуждающего света E_b и осью C_4 кристалла). Уменьшение степени поляризации излучения 2,92 эВ при $\alpha=45^\circ$ в области C_{T1} -полосы поглощения обусловлено его перекрытием с C_{T1} -излучением. Можно предположить, что излучение 2,92 эВ обусловлено переходами из В-минимумов триплетного релаксированного возбужденного состояния (РВС) $Ge^{2+L>c}$ -центров, которые могут заселяться в процессе релаксации не только из С- и В-, но и из А-состояния. Не исключено, что и В-полоса расщеплена на два компонента, однако точно установить это трудно из-за перекрытия слабого В-излучения с C_{T1} и A_{T2} - полосами Ge^{2+Uc} - центров, а

также с излучением Si^{+} - и Pb^{2+} -центров (см.[1]). Интенсивность этого излучения постепенно уменьшается при повышении температуры от 30 до 90 К, а затем резко падает. При температурах выше 150 К в спектре излучения начинает проявляться новая слабая полоса в области около 1,8 эВ, интенсивность которой постепенно увеличивается. Очевидно, что слабые полосы излучения при 2,92 и «1,8эВ требуют дальнейшего более детального исследования.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при 4,2 К при возбуждении в С₂- и С₃-полосах поглощения доминирует C_{X2} -, A_{T2} - и D_{X2} -излучение, в С₁ полосе - C_{T1} , A_{T1} и А - излучение, в В-полосе - A_{T2} - и А'-излучение, а в А-полосе - A_{T1} - и A_{X1} -излучение.

Благодаря этому для каждой полосы излучения удается подобрать такую энергию возбуждения, при которой это излучение выделяется достаточно (хотя и не абсолютно) чисто. Эта энергия возбуждения зависит и от исследуемой области температур.

Следует отметить, что такая интерпретация, на наш взгляд, довольно вероятна, однако не исключено, что она не единственно возможная. Для получения более детальной информации об описанных выше процессах необходимы дальнейшие исследования люминесценции Ge^{2+Uc} - центров методами поляризационной спектроскопии временного разрешения.

Литература:

1. Зазубович С., Нагирный В., Соовик Т., Усаров А. // Изв. АН Эстонии. Физ. Матем, 1990,39, № 1,56-68.
2. Лушчик Н. Е. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958,7,119-139.
3. Лушчик Ч.Б., Лушчик Н. Е. // Изв. АН СССР, сер. физ, 1958, 22, № 11,1351-1355.
4. Лушчик Ч. Б., Лушчик Н.Е., IUeapу, К. К. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958,8,3-4;
5. Лушчик Н.Е. // Мат. VII Совещ. По люминесценции (кристаллофосфоры). Тарту, 1959,27-39.
6. Simkin, D. J., Kang, J. G., Bellivean, T. F., Jacobs, P. W. M., Scacco, A., Stillman, M. J., Sivasankar, V. S. // Radiation Effects, 1983, 73, № 1-4, 81-86
7. Baranov, P. G., Vetrov, V. A., Romanov, N. G., Tora, V. // Phys. status solidi (b) 1986,136, No 2,699-707.
8. Нагирный В.П. //Тр.ИФ. АН ЭССР, 1984,55, 198-216.
9. Lushchik, N., Zazubovich, S. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed G. Zavt). Tallinn, 1972,483-504
10. Fukuda, A. 1,1 Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G. Zavt). Tallinn, 1972 505-527.
11. Усаров А.С.//Наука и новые технологии, №6, 2009, 5-7
12. Зазубович С.Г., Нагирный В., Усаров А.С., Янсон Н. // Изв. АН Эстонии. Физ.матем., 1990,39, №2,118-126.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Таиров М.