

А-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВг—РЬ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 8—80 К

М. Ф. Тринклер и Л. Э. Тринклер

Приведены результаты спектральных, поляризационных и кинетических исследований А-люминесценции кристалла КВг-РЬ в области температур 8—80 К. Установлено, что А-люминесценция содержит наряду с излучением тетрагонального характера излучение «тригональное», которому соответствует излучающий осциллятор, ориентированный вдоль оси кристалла третьего порядка. Обнаружено принципиальное сходство спектральных и поляризационных свойств А-люминесценции кристаллов КВг-РЬ и КСл-РЬ. Делается вывод об общей природе симметрии А-излучения у щелочно-галогидных кристаллов с центрами типа $T1^+$ и типа $Pb^{++} + v_c^-$.

I. В в е д е н и е

Исследованию активаторной люминесценции кристалла КВг-РЬ с малой концентрацией свинца посвящен ряд работ. Изучались ее спектральные [1-3], кинетические [4] и поляризационные [5, 6] свойства, а также квантовый выход [2] при разных температурах кристалла. В результате было установлено, что при возбуждении в самой длинноволновой активаторной полосе поглощения (А-полосе) с максимумом 300 нм люминесценция состоит из двух полос: интенсивной с максимумом 360 нм и значительно более слабой с максимумом 480 нм, наблюдаемой только при достаточно низких температурах. Полоса 360 нм приписывалась излучению иона Pb^{++} вблизи катионной вакансии (v_c^-) в результате электронного перехода, соответствующего переходу ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в свободном ионе Pb^{++} . Расщепление полосы 360 нм не было обнаружено, хотя его следовало ожидать из-за расщепления 3P_1 -уровня под влиянием катионной вакансии. Такое расщепление действительно было обнаружено раньше для соответствующей полосы у аналогичного кристалла КСл-РЬ [5]. Вопросу о происхождении слабой полосы 480 нм в литературе уделялось мало внимания. В работе [3] эта полоса интерпретируется как излучение из минимума состояния 1P_1 , который заселяется резонансным путем с возбужденного 3P_1 -состояния. Из поляризационных исследований [5, 6] был сделан вывод, что излучающий осциллятор, соответствующий полосе 360 нм, ориентирован вдоль оси кристалла четвертого порядка, что, в свою очередь, рассматривали как следствие расположения вдоль этой оси компенсирующей катионной вакансии вблизи активатора. Кинетические исследования в температурном районе 500—64 К показали, что люминесценция при импульсном возбуждении затухает по простому экспоненциальному закону, время затухания τ полосы 360 нм прямо пропорционально квантовому выходу люминесценции и при 80 К равно $3 \cdot 10^{-8}$ с.

Если сравнить вышеперечисленные результаты исследования КВг-РЬ с результатами исследований последних лет кристалла КСл-РЬ [5, 7], то легко заметить неполноту картины А-люминесценции КВг-РЬ и отсутствие единства в известных спектральных, кинетических и поляризационных свойствах этих кристаллов. Например, элементарность ультра-

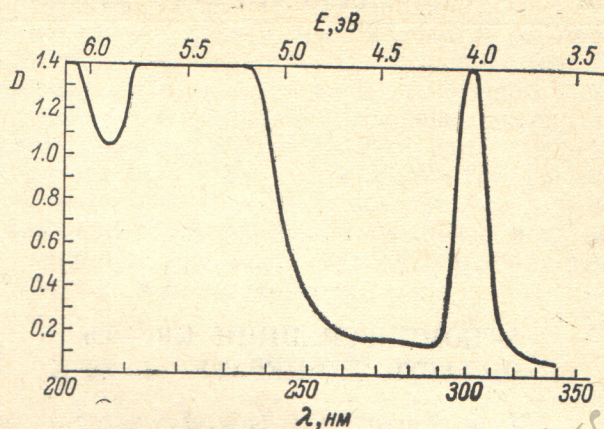


Рис. 1. Оптическая плотность кристалла КВг—Рв при комнатной температуре толщиной 1 мм.

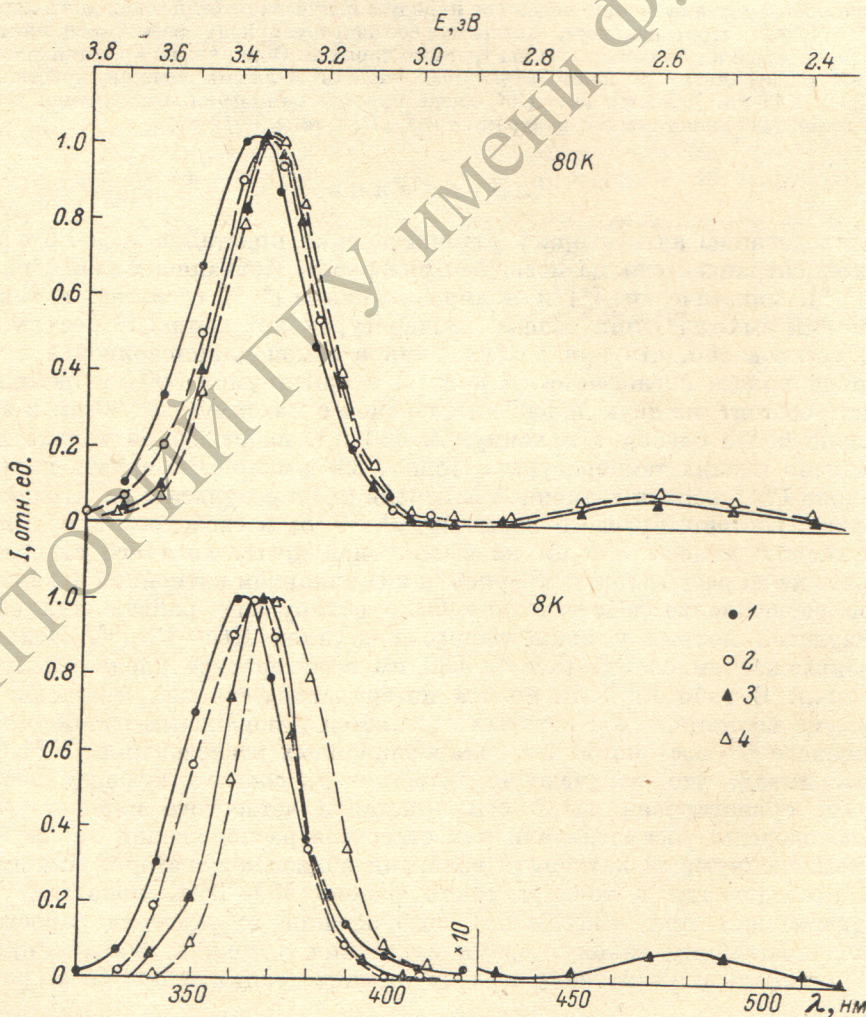


Рис. 2. Спектры люминесценции КВг—Рв при разных длинах волны возбуждения из области А-полосы поглощения при 80 и 8 К, приведенные к одному значению максимальной интенсивности.

1 — 290, 2 — 296, 3 — 300, 4 — 304 нм.

фиолетовой полосы люминесценции, а также A -полосы поглощения, тетрагональный характер поляризации, слабая зависимость τ от температуры резко отличают $KBr-Pb$ от $KCl-Pb$.

В данной работе проведен ряд исследований A -люминесценции кристалла $KBr-Pb$ в температурном районе 8—80 К с целью уточнения и расширения информации об этом кристалле.

II. Экспериментальные результаты

Исследовался кристалл $KBr-Pb$, выращенный методом Киропулоса с концентрацией Pb $2 \cdot 10^{-3}$ мол%. Спектр поглощения для исследованного образца при комнатной температуре приведен на рис. 1. Перед измерениями кристалл закалялся путем получасового выдерживания при тем-

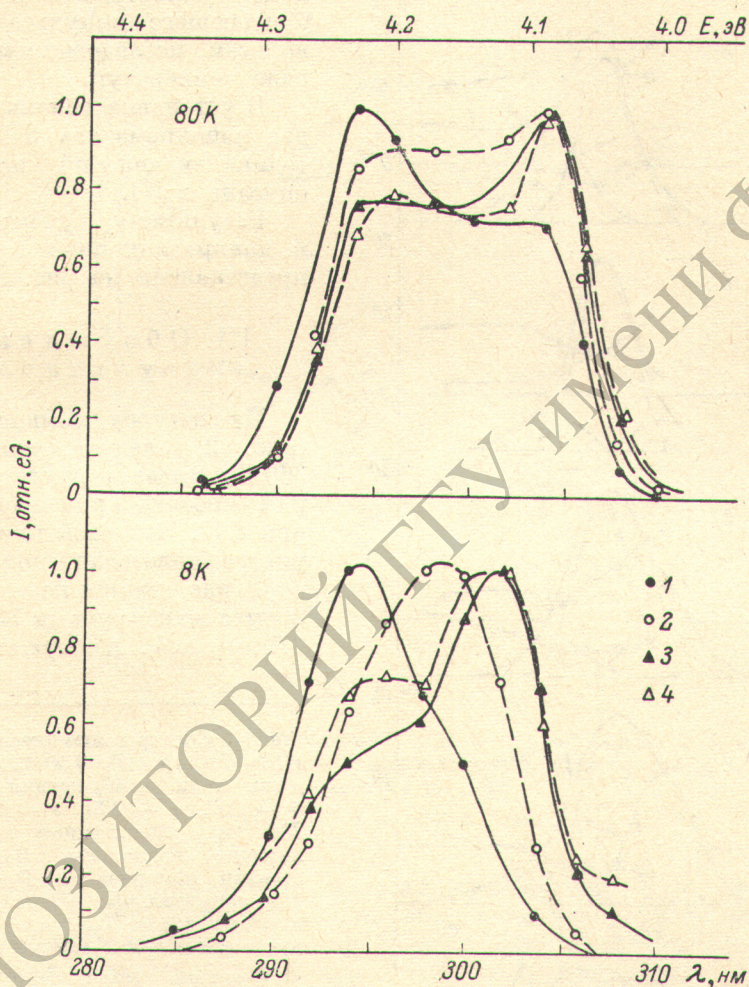
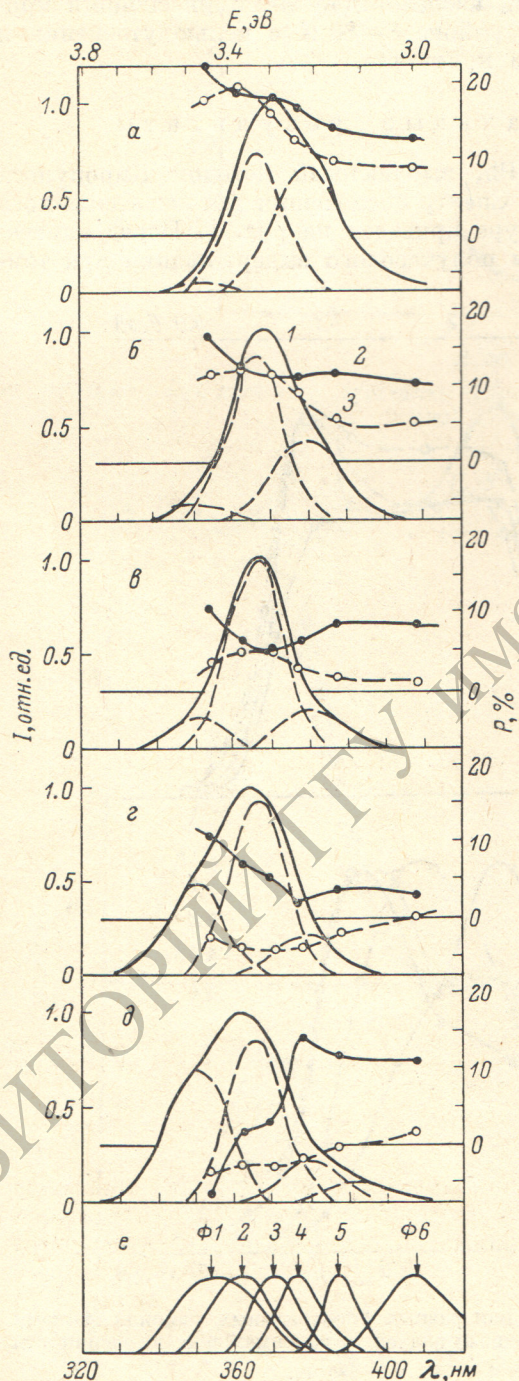


Рис. 3. Спектры возбуждения $KBr-Pb$ для разных спектральных районов A -люминесценции при 80 и 8 К, приведенные к одному значению максимальной интенсивности 1 — 350, 2 — 370, 3 — 390, 4 — 480 нм.

пературе 870 К и последующего быстрого охлаждения. В работе при 80 и 8 К измерены спектры люминесценции при возбуждении в разных спектральных районах A -полосы поглощения; спектры возбуждения для разных спектральных участков обеих полос A -люминесценции; степень поляризации P разных спектральных участков полосы 360 нм, выделяемых узкими стеклянными фильтрами, при фиксированном значении длины волны возбуждения λ_b для азимутальных углов $\alpha = 0$ и 45° (α —

угол между осью кристалла четвертого порядка и электрическим вектором линейно поляризованного возбуждающего света, падающего перпендикулярно на грань кристалла [100]); P как функция длины волны



возбуждения при выделении фильтрами разных спектральных участков A -люминесценции для тех же азимутальных углов. Кроме того, были измерены времена затухания A -люминесценции в обеих полосах при изменении температуры от 80 до 8 К. Эти измерения показали, что τ в обеих полосах люминесценции короче длительности возбуждающего импульса (1 мкс) во всем исследованном интервале температур.

В установке использовались два монохроматора СРМ-2, методика измерений полностью описана в [7].

Результаты спектральных и поляризационных измерений представлены на рис. 2–5.

III. Обсуждение результатов

Из спектров люминесценции (рис. 2) следует, что полоса 360 нм имеет структуру, которая особенно ярко проявляется при 8 К. При этой температуре ультрафиолетовая полоса хорошо разлагается на три подполосы с максимумами 350, 365 и 370 нм (рис. 4). Сложную структуру

Рис. 4. Спектры люминесценции (1) КВг—РЬ при $T=8$ К для разных длин волн возбуждения ($a=304$, $b=302$, $c=300$, $d=296$, $e=290$ нм), разложенные на составляющие подполосы. Зависимость степени поляризации P при 8 К для азимутальных углов $\alpha=0^\circ$ (2) и $\alpha=45^\circ$ (3) от $\lambda_{\text{макс}}$ спектров пропускания использованных фильтров.

Φ_1 — интерф. фильтр. 333 нм + СС-14 (2 мм), Φ_2 — УФС-2 (5 мм) + БС-7 (2 мм), Φ_3 — УФС-2 (5 мм) + БС-8 (2 мм), Φ_4 — УФС-2 (2 мм) + ЖС-10 (3 мм), Φ_5 — УФС-5 (3 мм) + ЖС-10 (6 мм), Φ_6 — ПС-13 (2 мм) + ЖС-10 (3 мм) + ЖФ-4 (3 мм); e — форма спектров пропускания фильтров Φ_1 — Φ_6 .

имеет также и A -полоса поглощения, что следует из несовпадения спектров возбуждения для разных спектральных участков A -люминесценции (рис. 3). Для выяснения природы отдельных обнаруженных подполос A -люминесценции важно знать их поляризационные свойства. Из рис. 4 видно, что величина P как для $\alpha=0^\circ$, так и $\alpha=45^\circ$ при фиксированном значении $\lambda_{\text{в}}$ не является постоянной для отдельных участков спектра

люминесценции, выделяемых фильтрами. Для $\alpha=0^\circ$ степень поляризации по абсолютному значению возрастает на краях ультрафиолетовой полосы, а для $\alpha=45^\circ$, наоборот, убывает. Особенно наглядно это проявляется для $\lambda_b=300$ нм (рис. 4, в). Такое изменение степени поляризации подтверждает тройную структуру этой полосы и приводит к выводу, что каждая подполоса связана с определенной ориентацией электрического век-

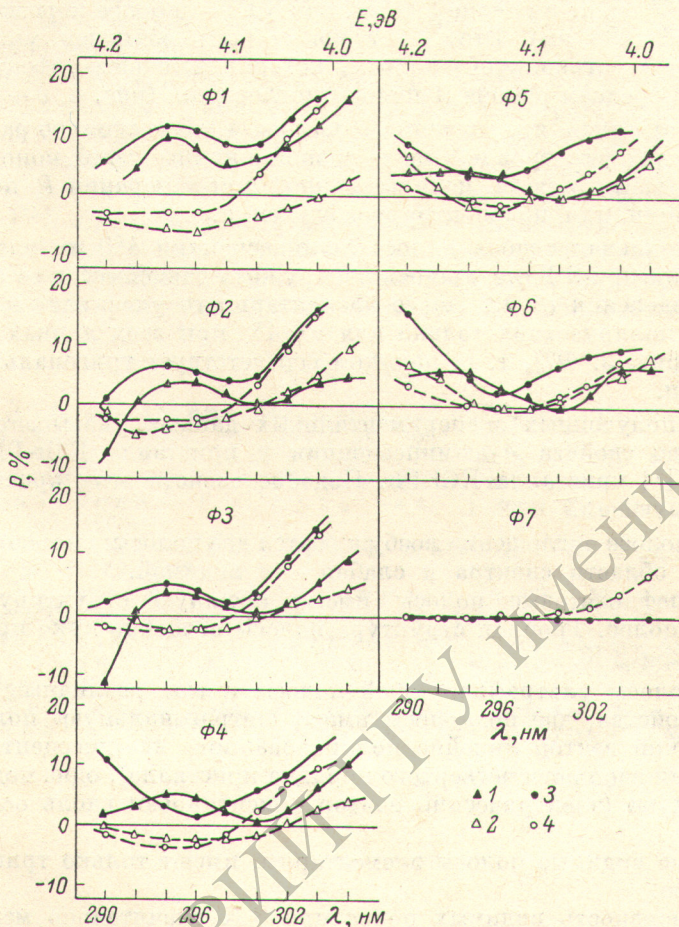


Рис. 5. Поляризационные спектры КВг—РЬ при 80 К (1, 2) и 8 К (3, 4) для азимутальных углов $\alpha=0^\circ$ (1, 3) и $\alpha=45^\circ$ (2, 4) при выделении разных районов люминесценции фильтрами Ф1—Ф7.

(Ф7 — СЗС-9 (5 мм)+ЗС-8 (3 мм).

тора излучения относительно кристаллографических осей кристалла. Наиболее удовлетворительно можно объяснить эти экспериментальные данные, если предположить, что крайние подполосы соответствуют ориентации электрического вектора вдоль оси четвертого порядка ($P_{\alpha=0^\circ} \neq 0$, $P_{\alpha=45^\circ} \neq 0$; подполосы с «тетрагональной» поляризацией), а средняя подполоса — вдоль оси третьего порядка ($P_{\alpha=0^\circ} \neq 0$, $P_{\alpha=45^\circ} \neq 0$; подполоса с «тригональной» поляризацией).

Обращают на себя внимание сложные по виду поляризационные спектры (зависимость P от λ_b), полученные для ряда фильтров, пропускающих разные спектральные районы А-люминесценции (рис. 5). Для $\alpha=45^\circ$ P для всех фильтров и обеих температур зависит от λ_b однотипно: P возрастает с увеличением λ_b , при этом меняя знак с минуса на плюс. Вид зависимости P от λ_b у «тетрагональной» поляризации ($P_{\alpha=0^\circ}$) для коротковолновой группы фильтров (Ф1—Ф3) отличается от таковой для длинноволновых фильтров (Ф4—Ф6). Различие в виде поляризационных спектров

для $P_{\alpha=0^\circ}$ соответствует двум разным полосам излучения тетрагонального типа. У коротковолновой полосы, очевидно, знак степени поляризации меняется с изменением λ_v в пределах A -полосы поглощения, а у длинноволновой — не меняется. Интересно отметить, что на всех графиках в зависимости $P_{\alpha=0^\circ}$ от λ_v (рис. 5) имеется минимум в среднем районе возбуждения. При 80 К этот минимум лежит в районе 300 нм, при 8 К — этот минимум лежит в районе 300 нм, при 8 К — в более коротковолновой стороне (296—298 нм). Этот факт может быть объяснен уменьшением $P_{\alpha=0^\circ}$ за счет «тригональной» полосы, которая наиболее эффективно возбуждается в среднем районе A -полосы поглощения (рис. 4, б—2).

Следует отметить, что значения P на рис. 4 и 5 несколько различаются для одних и тех же фильтров и λ_v из-за разной ширины щелей монохроматора для возбуждающего света, использованной при измерении P по спектру люминесценции или по спектру возбуждения.

Длинноволновая слабая полоса люминесценции 480 нм элементарна: ни при 80, ни при 8 К не удалось обнаружить зависимость ее спектрального распределения от λ_v . На ее элементарность указывает и тот факт, что полоса поляризована только для $\alpha=45^\circ$ при всех длинах волн возбуждения (рис. 5, Ф7), т. е. целиком соответствует тригональному типу поляризации.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на большое сходство свойств A -люминесценции у кристалла $KBr-Pb$ и ранее изученного [7] кристалла $KCl-Pb$. Подобие свойств этих кристаллов состоит в следующем.

1. В A -полосе поглощения возбуждаются две полосы: сильная в ультрафиолетовой области спектра и слабая — в видимой.

2. Ультрафиолетовые полосы имеют сложную структуру, состоят из трех подполос. Тройная структура полосы особенно ярко проявляется у $KBr-Pb$ при 8 К.

3. Подполосы ультрафиолетовой полосы имеют различные поляризационные свойства: две подполосы имеют «тетрагональную» поляризацию (электрический вектор линейно поляризованного люминесцентного света ориентирован вдоль оси четвертого порядка кристалла), одна подполоса — «тригональную» (электрический вектор ориентирован вдоль оси третьего порядка).

4. Слабые видимые полосы элементарны, имеют только тригональную поляризацию.

5. Интенсивность видимых полос при 8 К значительно меньше, чем при 80 К (рис. 2).

Перечисленные особенности A -люминесценции указывают на то, что излучение центра $Pb^{++} + v_c^-$, возбуждаемое в A -полосе поглощения, т. е. связанные с возбужденным состоянием 3P_1 иона Pb^{++} , состоит из четырех полос. Малые времена затухания фотосцинтилляций длинноволновой полосы у $KBr-Pb$ и наличие быстрого компонента в фотосцинтилляциях этой полосы у $KCl-Pb$ при 40 К и ниже [9] не позволяет трактовать длинноволновые полосы как излучение с метастабильного уровня 3P_0 иона Pb^{++} , как это было сделано раньше для кристалла $KCl-Pb$ [10]. Совокупность всех известных в настоящий момент экспериментальных данных об A -люминесценции кристаллов, активированных свинцом, дает возможность предположить интерпретацию полос A -люминесценции кристаллов типа $KJ-Tl$ [8]. На адиабатической поверхности 3P_1 -состояния центра Tl^+ имеются два типа ян-теллеровских излучающих минимумов. Один тип соответствует тетрагональному равновесному окружению анионов и связан с излучением с тетрагональной поляризацией, другой тип минимумов соответствует тригональной анионной конфигурации и «тригональному» A -излучению. Всего на адиабатической поверхности 3P_1 -состояния расположено 3 изоэнергетических тетрагональных минимума и 4 тригональных.

Вероятно, 3P_1 -состояние центров $Pb^{++}-v_c^-$ также имеет два типа минимумов разной симметрии, но каждый из них под влиянием близлежащей вакансии энергетически расщепляется еще на два, в результате чего излучаются две А-полосы тетрагональной поляризации и две — тригональной. Поскольку обнаруживается расщепление по энергиям обоих типов минимумов, приходится считать, что катионная вакансия расположена вблизи активатора в направлении $[110]$, а не вдоль оси $[100]$, как предполагалось раньше [5].

Из данной работы, а также работы [7] следует, что факт сосуществования ян-теллеровских минимумов двух типов (тетрагонального и тригонального) для вырожденного состояния активатора в решетке типа NaCl отличается стабильностью и имеет довольно общий характер. Даже близко расположенные к излучающему иону дефекты решетки (чужеродный анион $[11]$, v_c^-) не нарушают симметрии ян-теллеровских равновесных конфигураций ионов для кубической решетки, и поэтому ориентация плоскости поляризации примесной люминесценции определяется симметрией этих конфигураций, а не геометрией расположения дефекта.

Литература

- [1] Н. Е. Лушик. Тр. инст. физ. и астр. АН ЭССР, № 7, 119, 1958.
- [2] Y. Kaitu. J. Phys. Soc. Japan, 16, 1605, 1961.
- [3] L. Mărculescu, C. Ghită. Phys. Stat. Sol., 675, 375, 1976.
- [4] М. Ф. Тринклер. Автореф. канд. дисс., Рига, 1967.
- [5] С. Г. Зазубович, Т. А. Кукетаев. Тр. инст. физ. и астр. АН ЭССР, № 31, 190, 1966.
- [6] A. Fukuda, Sh. Makishima, T. Mabuchi, R. Opacka. J. Phys. Chem., Solids, 28, 1763, 1967.
- [7] М. Ф. Тринклер, Л. Э. Тринклер, А. Э. Калнинь. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и тех. наук, № 3, 15, 1978.
- [8] M. F. Trinklér, I. S. Zolovkina. Phys. Stat. Sol., 679, 49, 1977.
- [9] М. Ф. Тринклер, Л. Э. Тринклер. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и тех. наук, 1978.
- [10] М. Ф. Тринклер. Радиационная физика, 3. «Зинатне», Рига, 1965.
- [11] А. Э. Калнинь, М. Ф. Тринклер. Изв. АН ЛатвССР, № 6, 54, 1975.

Поступило в Редакцию 6 мая 1978 г.