

УДК 548.0+535.37

РОЛЬ ОКОЛОАКТИВАТОРНЫХ ЭКСИТОНОВ  
В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
АКТИВАТОРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОВ  
СОЗДАНИЯ АКТИВАТОРНОЙ СВЕТОСУММЫ В КРИСТАЛЛЕ КJ-Tl  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Плявинь И. К., Тринклер М. Ф.

Исследуется природа низкотемпературных пиков в спектрах возбуждения активаторного свечения и в спектрах создания активаторной вспышки при высвечивании кристалла КJ-Tl.

Цель данной работы — уточнение природы низкотемпературных интенсивных пиков в спектрах возбуждения активаторного свечения и в спектрах создания активаторной вспышки при высвечивании в  $F$ -полосе поглощения (активаторной светосуммы), лежащих в области длинноволнового спада полосы поглощения анионного экситона (при 80 К 218 нм). Эти пики не совпадают с максимумом ни одной известной полосы поглощения кристалла КJ-Tl; поскольку же они расположены в области экситонного поглощения, то логично было бы сопоставить их с поглощением свободных анионных экситонов беспримесной решетки, а несовпадение максимумов объяснить влиянием искажений за счет отражения и других потерь в тонком приповерхностном слое.

Однако есть и принципиально другие возможности объяснения. Одна из них — связать обсуждаемые пики с поглощением локализованного экситона в чистой решетке, которое расположено на длинноволновом «хвосте» полосы поглощения свободного экситона. Другая возможность интерпретации — сопоставление пиков с поглощением анионных экситонов, расположенных вблизи активаторного центра [4]. Полосы поглощения такой природы в литературе обозначаются как  $D$ -полосы [2]. В КJ-Tl  $D$ -полоса имеет максимум 224 нм при 80 К [3]. В таком случае необходимо было бы считать, что в спектрах КJ-Tl проявляются две  $D$ -полосы поглощения, лежащие в области между экситонным поглощением и  $C$ -полосой активатора, и обязанные своим происхождением присутствию таллия в решетке (длинноволновая полоса —  $D_1$ , коротковолновая —  $D_2$ ).

Следует отметить, что наряду с интерпретацией  $D$ -полос как полос, связанных с возбуждением околоактиваторного экситона, в литературе имеется и другое толкование их как состояния переноса электрона с аниона лиганда на ион активатора [4, 5]. В настоящей работе авторы стоят на позиции «околоактиваторного экситона», имея в виду слабое изменение спектрального положения  $D$ -полос у разных активаторов и большую зависимость его при переходе к разным анионам основания. Проявление нескольких полос поглощения околоактиваторного экситона естественно может быть объяснено различным местоположением возбужденного аниона относительно активатора. Наличие полосы  $D_2$  в кристалле, активированном таллием, и ее значительный вклад в спектры создания центров окраски были показаны в [6] на примере кристалла КСl-Tl. О двух  $D$ -полосах в спектре поглощения кристалла КJ-Tl сообщается в [4], однако приведенный там спектр поглощения не отличается убедительностью. Обнаружение  $D_2$  в спектре поглощения КJ-Tl затруднено тем обстоятельством, что оптическая плотность в соответствующем спектральном районе



имеет большое значение благодаря поглощению свободных экситонов, и задача сводится, таким образом, к непростому наблюдению полосы поглощения, связанной с присутствием таллия, на фоне более сильного экситонного поглощения чистого кристалла.

В работе для достижения поставленной цели измерены и сравниваются между собой спектры возбуждения активаторной люминесценции, спектр создания  $F$ -вспышки и спектр поглощения кристалла KJ-Tl. Все эти спектры были получены раньше, но разными авторами, на разных кристаллах, разных установках и отличающихся температурах, что затрудняет сравнение их между собой. В данной работе наибольшее внимание уделяется методическому вопросу обеспечения одинаковых оптимальных условий эксперимента, гарантирующих хорошее разрешение составных полос спектров при достаточно малой ошибке измерения, т. е. достаточной интенсивности исследуемого излучения.

### Методика измерений

Спектры возбуждения активаторной люминесценции и создания активаторной  $F$ -вспышки измерялись на оптической установке, в которой источником ультрафиолетового возбуждающего света служила дейтериевая лампа ЛДД-400, а для монохроматизации ее света использовался монохроматор МДР-2. В качестве анализирующего монохроматора служил монохроматор SPM-2 (Karl Ceiss); сигнал регистрировался под прямым углом к направлению возбуждающего света при помощи ФЭУ-100 и компенсационного самописца К-201 (Karl Ceiss). При измерении спектров создания активаторной светосуммы предварительно облученный ультрафиолетовым светом кристалл освещался светом лазера ЛГ-38 ( $\lambda=633$  нм) с противоположной стороны по отношению к возбуждающему свету. После открывания затвора перед лазером на самописце регистрировался импульс вспышки, в первом приближении состоящий из быстрого и медленного компонентов как при 80, так и 10 К. В работе использованы только спектры создания быстрой компоненты  $F$ -вспышки. Спектр стимуляции вспышки при низких температурах здесь не обсуждается. В его состав могут входить как  $F$ -полоса поглощения KJ (633 нм попадает в коротковолновый край этой полосы), так и другие полосы электронных центров окраски, поэтому название « $F$ -вспышка» имеет условный характер и используется в работе для краткости выражения.

Исследуемый кристалл помещался в гелиевый криостат, где стабильно поддерживались температуры 80 и 10 К. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Specord-UV-VIS, в камеру которого помещался тот же криостат. Особое внимание уделялось подбору значений ширины щели монохроматора МДР-2 и концентрации активатора в кристалле для получения оптимальных спектров. Для примера на рис. 1 приведены спектры возбуждения активаторной люминесценции в области 200—250 нм при различных значениях ширины щели  $d$  и двух значениях концентраций активатора. Из рис. 1 видно, что структура спектра (форма и положение максимумов подполос) в общем зависит от величины щели, но при малых значениях  $d$  (до 1 мм) в указанной спектральной области эта зависимость практически отсутствует, и значение  $d$  может быть выбрано произвольно вплоть до 1 мм. Что касается концентрации активатора, то ее выбор определяется необходимостью малых значений оптической плотности в области  $S$ -полосы поглощения активатора. В противном случае отдельные полосы сливаются в одну широкую полосу, поэтому для исследования спектров возбуждения люминесценции выбирался кристалл с малой концентрацией активатора ( $c=6 \cdot 10^{-5}$  мол %). Для спектров создания активаторной вспышки использовался кристалл с большей концентрацией ( $c=1.85 \cdot 10^{-3}$  мол %), так как интенсивность сигнала от кристалла с меньшей концентрацией имела недостаточную для надежных измерений величину. Разные оптимальные концентрации для измерения спектров возбуждения примесной люминесценции и спектров создания  $F$ -вспышки оправданы тем обстоятельством, что в спектре создания одна из центральных полос из спектра возбуждения (228 нм) практически отсутствует и не налагается на соседние полосы.



При измерении спектра поглощения использовался кристалл с  $c=1.85 \times 10^{-3}$  мол % толщиной 0.15 мм. Малая толщина кристалла позволила получить на спектрофотометре (максимальная оптическая плотность 1.4) оптическую плотность, меньшую 1.4 в районе 215 нм при 10 К.

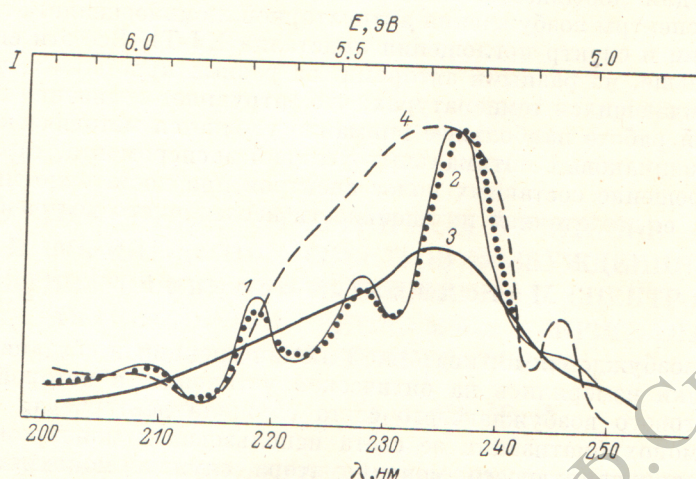


Рис. 1. Спектры возбуждения полосы 430 нм кристалла KI-Tl при 80 К.  
1—3 — концентрация активатора  $c=6 \cdot 10^{-5}$  мол %, 4 —  $c=1.85 \cdot 10^{-3}$  мол %; 1, 4 — щель монохроматора МДР-2  $d=0.3$  мм, 2 —  $d=1$  мм, 3 —  $d=4$  мм.

В заключение методической части следует отметить, что при измерении спектров при 80 К выделялась область люминесценции 425 нм, а при 10 К — 336 нм, что соответствует основным активаторным полосам излучения при этих температурах.

### Результаты измерений

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры возбуждения активаторной люминесценции и спектры создания активаторной  $F$ -вспышки для 80 и 10 К, исправленные на распределение интенсивности лампы ЛДД-400. Для 10 К приведен также измеренный спектр поглощения. Из полученных спектров можно сделать следующие выводы.

Спектр возбуждения примесной люминесценции в районе 200—240 нм при обоих значениях низких температур состоит из четырех полос, самая коротковолновая из которых соответствует полосе экситонного поглощения, а две длинноволновые полосы — известным  $C$ - и  $D$  ( $D_1$ )-полосам талливого центра.  $C$ -полоса соответствует электронному переходу  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  в ионе таллия, а  $D_1$  — возбуждению околоактиваторного экситона. Полосу с максимумом 218 нм при 80 К и 215 нм при 10 К можно сопоставить со второй полосой поглощения околоактиваторного экситона (полоса  $D_2$ ). На общую природу полос  $D_1$  и  $D_2$  указывает одинаковая форма этих полос — полуширины полос практически не отличаются.

Обсуждаемый максимальный пик в спектре создания  $F$ -вспышки при обеих температурах прекрасно совпадает и по максимуму, и по форме с полосой  $D_2$ . Без колебаний можно утверждать, что основная полоса в спектре создания имеет ту же природу, что и соответствующая полоса в спектре возбуждения. Это обстоятельство, а также отсутствие соответствующего максимума в спектре возбуждения свечения локализованного «чистого» экситона (полоса 375 нм при 80 К), измеренного в работе (рис. 2), свидетельствует о том, что обсуждаемая полоса носит самостоятельный характер, и не является результатом искажения поглощения «беспримесного» анионного экситона.

На самостоятельную природу полосы  $D_2$  по отношению к экситонной полосе поглощения указывает также различие в их отклике на предварительное облучение в полосе  $D_2$  при измерении спектра создания активаторной светосуммы (рис. 2). Предварительное облучение в максимуме полосы  $D_2$  в течение



5 мин практически не изменяет ни интенсивности, ни формы  $D_2$ -полосы в спектре создания, но коренным образом усиливает часть спектра, относящуюся к области экситонного поглощения. Объяснение этого эффекта авторы предполагают дать в другой статье, здесь же обращается внимание на независимость формирования полосы  $D_2$  от экситонного поглощения в чистой решетке.

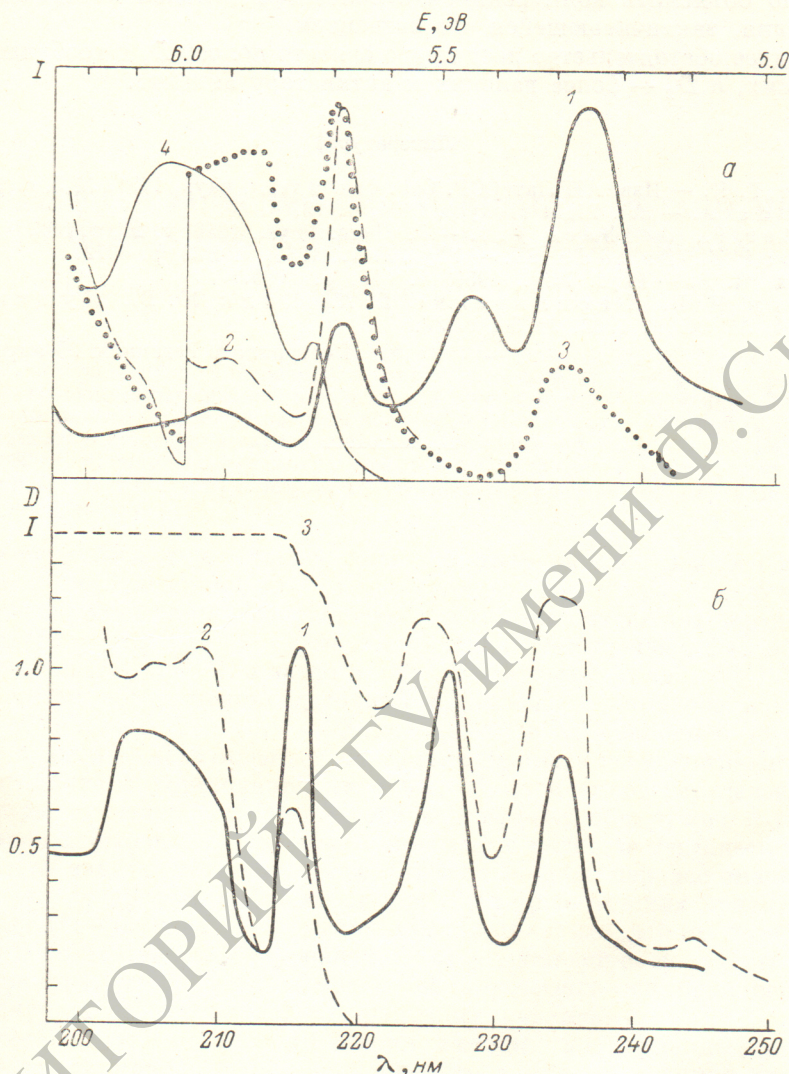


Рис. 2.

а —  $T=80$  К. 1 — коротковолновая часть спектра возбуждения полосы 430 нм в кристалле КЖ-Тl,  $c=6 \cdot 10^{-3}$  мол%, щель монохроматора  $d=1$  мм. 2, 3 — спектры создания быстрого компонента активаторной светосуммы КЖ-Тl,  $c=1.85 \cdot 10^{-3}$  мол%,  $d=1$  мм до (2) и после (3) предварительного облучения светом 218 нм в течение 45 мин; 4 — спектр возбуждения свечения автолокализованного экситона ( $\lambda=375$  нм),  $d=1$  мм.  
б —  $T=10$  К. 1 — коротковолновая часть спектра возбуждения полосы 336 нм кристалла КЖ-Тl  $c=6 \cdot 10^{-3}$  мол%,  $d=0.3$  мм. 2 — спектр создания активаторной светосуммы кристалла КЖ-Тl  $c=1.85 \cdot 10^{-3}$  мол%,  $d=1$  мм. 3 — спектр поглощения КЖ-Тl,  $c=1.85 \cdot 10^{-3}$  мол%, толщина кристалла 0.15 мм.

Обнаруженная при 10 К в спектре поглощения КЖ-Тl ступенька (рис. 2) в свою очередь указывает на то, что обсуждаемая полоса связана с введением в кристалл активатора Тl, поскольку у чистого КЖ в этом районе нет никакой структуры.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют в пользу того, что у КЖ-Тl проявляется вторая  $D$ -полоса ( $D_2$ ), которая является самой интенсивной в спектре создания  $F$ -вспышки «свежего», т. е. малооблученного, кристалла. Обсуждение физических следствий из этого результата не входит в задачу работы, но коротко можно отметить, что одним из таких следствий следует при-



знать большую эффективность создания стабильных дефектов при возбуждении околоактиваторных экситонов, указывающую на то, что роль активатора состоит в значительном увеличении доли стабильных компонентов френкелевских дефектов по сравнению с возбуждением невозмущенного экситона. Возбуждение в  $D_1$ -полосе не дает заметного вклада в спектр создания  $F$ -вспышки, что можно объяснить конкуренцией с более эффективной передачей энергии иону таллия, заканчивающейся его свечением.

Последнее обстоятельство дает право связать полосу  $D_1$  с возбуждением более близких, а  $D_2$  — более далеких к активатору анионов.

#### Литература]

- [1] Вале Г. К. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, № 5, с. 10.
- [2] Fukuda A. — Sci. Light (Tokyo), 1964, v. 13, p. 64.
- [3] Yuster P., Delbecq G. I. — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 892.
- [4] Tsuboi T., Sakoda Sh. — Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 4972.
- [5] Кнох R. S. — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1095.
- [6] Лущик Ч. В., Васильченко Е. А., Колк Ю. В., Лущик Н. Е. — Тр. ИФ АН ЭССР, 1983, № 54, с. 38.

Поступило в Редакцию 25 апреля 1985 г.