

УДК 535.72 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $\text{Pb}^+$  И  $\text{Pb}^+ v_c^-$ -ЦЕНТРОВ  
В КРИСТАЛЛАХ  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  И  $\text{KJ}$ 

Нагли Л. Е., Дяченко С. В.

Впервые обнаружена люминесценция  $\text{Pb}^+$ -центров в кристаллах  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{KBr-Pb}$  и  $\text{KJ-Pb}$  при 1.29, 1.21 и 1.14 эВ соответственно. Она возбуждается в полосах в  $\text{KCl-Pb}$  при 4.93, 4.45, 3.70 и 2.03 эВ, в  $\text{KBr-Pb}$  при 5.20, 4.55, 4.20 и 3.20 эВ, в  $\text{KJ-Pb}$  при 5.10, 4.30, 3.91, 3.52 и 3.02 эВ. Исследовано влияние катионной вакансии на спектры возбуждения и излучения  $\text{Pb}^+ v_c^-$ -центров. Определены температурные, кинетические и поляризационные характеристики излучения  $\text{Pb}^+$  и  $\text{Pb}^+ v_c^-$ -центров в кристалле  $\text{KCl-Pb}$ .

Как было сообщено в [1], нами была обнаружена в кристаллах  $\text{KCl-Pb}$  люминесценция  $\text{Pb}^+$ -ионов, созданных облучением кристаллов ионизирующей радиацией при 293 К. Авторами [2] показано, что присутствие рядом с  $\text{Tl}^0$ -центром анионной вакансии значительно влияет на спектральные характеристики центра. Наличие же катионной вакансии рядом с  $\text{Pb}^{2+}$ -центрами позволяет облучением при 85 К создавать  $\text{Pb}^+ v_c^-$ -центры. Облучение при 293 К создает  $\text{Pb}^+$ -центры в кубическом окружении [3]. Это дает возможность изучать влияние катионной вакансии на спектральные характеристики  $\text{Pb}^+$ -центра. В [3] было установлено, что катионная вакансия рядом с  $\text{Pb}^+$ -центром приводит к сдвигу полосы поглощения  $\text{Pb}^+$ -центров при 4.94 эВ на 0.05 эВ в длинноволновую сторону. Данная работа посвящена изучению люминесцентных свойств  $\text{Pb}^+$  и  $\text{Pb}^+ v_c^-$ -центров в кристаллах  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{KBr-Pb}$  и  $\text{KJ-Pb}$ . Экспериментальная установка описана в [1].

 $\text{Pb}^+$ -центры с кубическим окружением

Как уже говорилось, облучение щелочно-галогидных кристаллов, активированных ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , приводит к созданию  $\text{Pb}^+$ -ионов в кубическом окружении. В данной части работы речь пойдет именно об этих центрах.

Известно, что в кристаллах  $\text{KBr-Pb}$   $\text{Pb}^+$ -центрам приписывается полоса поглощения при 4.53 эВ, а в  $\text{KJ-Pb}$  соответственно при 3.95 эВ [4]. Возбуждая светом в этих полосах в облученных при 293 К кристаллах, мы наблюдали ИК свечение. Эта ИК люминесценция наблюдалась также и в спектрах рентгенолюминесценции. Спектры возбуждения и излучения ИК люминесценции для кристаллов  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{KBr-Pb}$  и  $\text{KJ-Pb}$  в стационарном режиме возбуждения изображены на рис. 1—3 (кривые  $I-I'$ ), причем форма спектра излучения у этих кристаллов не зависит от полос возбуждения. Это значит, что излучение происходит с одного и того же нижнего уровня. Указанные полосы поглощения [4] наблюдаются и в спектрах возбуждения, являясь наиболее интенсивными. Но, кроме этих полос, по спектру возбуждения нами обнаружены и другие (табл. 1). Во всех спектрах возбуждения можно выделить характерную интенсивную узкую полосу, которая, очевидно, обусловлена разрешенным электронным переходом. Мы эту полосу приписываем переходу  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ . Тогда номенклатура остальных полос определяется уже последовательно от этого уровня.

При импульсном возбуждении излучением эксимерного  $\text{KrF}$ -лазера ( $E_{\text{изл}} = 4.98$  эВ,  $\tau = 5$  нс) выяснилось, что спектры излучения  $\text{Pb}^+$ -центров у всех

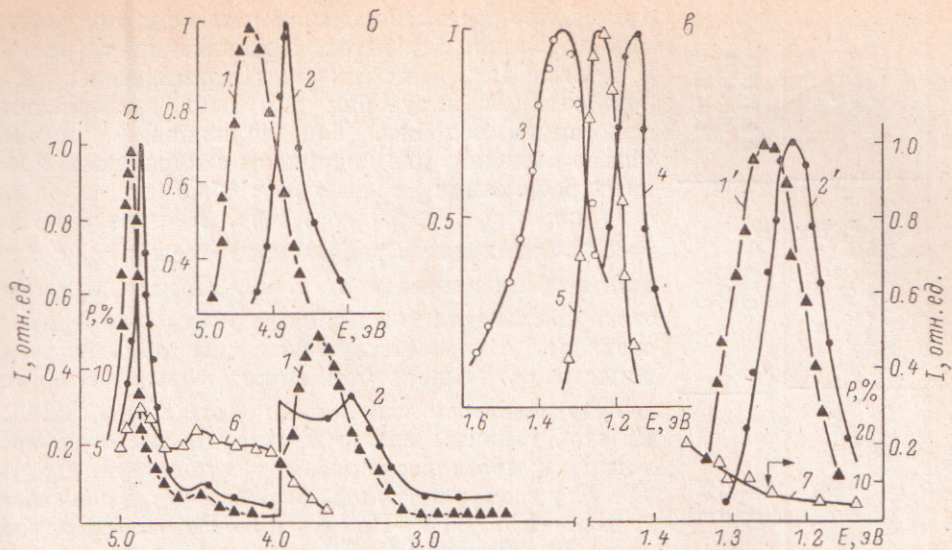


Рис. 1. KCl — Rb ( $N_{\text{Rb}^{2+}} = 6.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

а — спектры возбуждения 1 и излучения 1'  $\text{Rb}^+$ -центров; спектры возбуждения 2 и излучения 2'  $\text{Rb}^+ v_c^-$ -центров. Оба спектра измерены при 85 К; спектры возбуждения нормированы на 1 в области 5 эВ; 6 — степень поляризации спектра возбуждения  $\text{Rb}^+ v_c^-$ -центра и излучения 7. б — увеличенная часть спектра возбуждения в области 5,0—4,8 эВ. в — импульсные спектры излучения  $\text{Rb}^+$ -центров  $E_{\text{возб}} = 4.98 \text{ эВ}$ ,  $T = 16 \text{ К}$ ; 3, 4 и 5 полосы излучения с  $\tau_{k1}$ ,  $\tau_{k2}$  и  $\tau_{g1}$  соответственно (табл. 2).

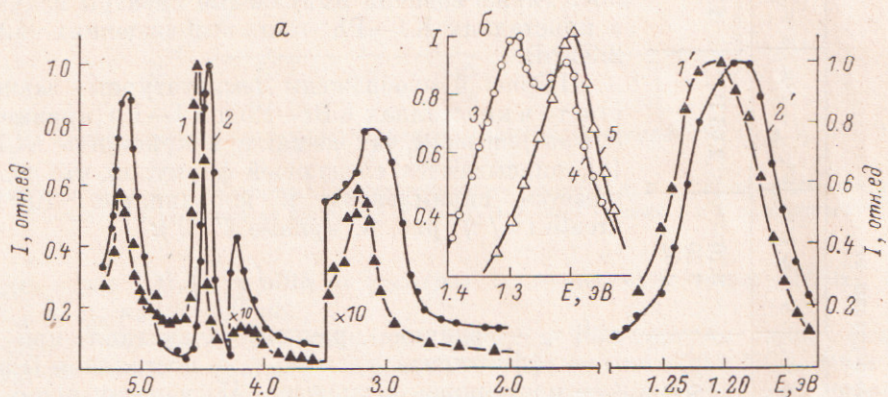


Рис. 2. KBr — Rb ( $N_{\text{Rb}^{2+}} = 4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

а — спектры возбуждения 1 и излучения 1'  $\text{Rb}^+$ -центров; спектры возбуждения 2 и излучения 2'  $\text{Rb}^+ v_c^-$ -центров. Оба спектра измерены при 85 К. Спектры возбуждения нормированы на 1 в области 4,5 эВ. б — импульсные спектры излучения  $\text{Rb}^+$ -центров  $E_{\text{возб}} = 4.98 \text{ эВ}$ ,  $T = 16 \text{ К}$ ; 3, 4 и 5 полосы излучения с  $\tau_{k1}$ ,  $\tau_{k2}$  и  $\tau_{g1}$  (табл. 2).

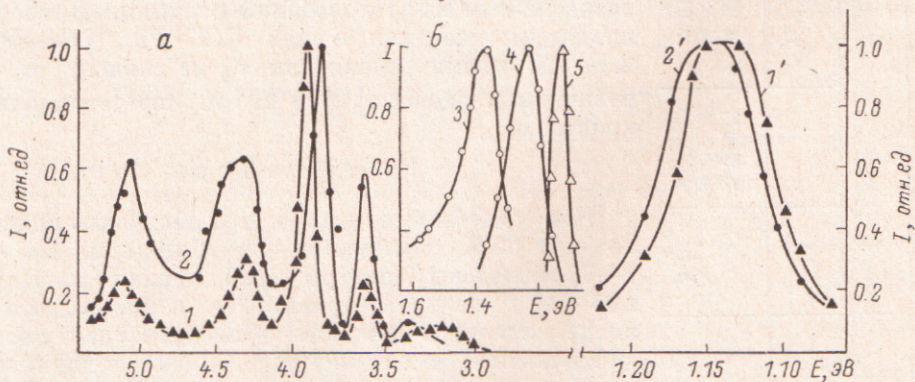


Рис. 3. KJ — Rb ( $N_{\text{Rb}^{2+}} = 9.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

а — спектры возбуждения 1 и излучения 1'  $\text{Rb}^+$ -центров; спектры возбуждения 2 и излучения 2'  $\text{Rb}^+ v_c^-$ -центров. Оба спектра измерены при 85 К. Спектры возбуждения нормированы на 1 в области 3,9 эВ. б — импульсные спектры излучения  $\text{Rb}^+$ -центров  $E_{\text{возб}} = 4.98 \text{ эВ}$ ,  $T = 16 \text{ К}$ ; 3, 4 и 5 полосы с  $\tau_{k1}$ ,  $\tau_{k2}$  и  $\tau_{g1}$  (табл. 2).

Таблица 1

Электронные переходы и параметры Pb<sup>+</sup>-центров в KCl—Pb, KBr—Pb и KJ—Pb

Кристалл	Электронные переходы, эВ						Максимум излучения $\nu$ и стационарном возбуждении; при 85 К, эВ	Величина сдвига полосы $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ и $P^{+v_c}$ , эВ	Собственная частота $\omega$ , с <sup>-1</sup>
	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	$6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2P_{3/2}$	$6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$			
KCl—Pb	4.93	4.45	3.70	2.03 [1]	1.08 [4]	1.29	0.05	1.4·10 <sup>13</sup>	
KBr—Pb	4.55	4.20	3.20			1.24	0.1	0.9·10 <sup>13</sup>	
KJ—Pb	3.91	3.52	3.02			1.44	0.1	1.9·10 <sup>13</sup>	
	5.93 [3] 5.20 4.80								
	5.10								

кристаллов состоят из нескольких подполос излучения с различными временам релаксации  $\tau$  (рис. 1—3, кривые 3, 4, 5, все спектры нормированы на 1). Эти спектры излучения для всех исследованных кристаллов подобны. Так, у каждого кристалла можно выделить две подполосы с короткими временами релаксации  $\tau_{k1}$  и  $\tau_{k2}$  ( $\tau < 50$  нс) и полосу с длинным  $\tau_{g1}$  ( $\tau > 10$  мкс), табл. 2, причем в процессе охлаждения в районе подполосы с  $\tau_{g1}$  появляется еще один компонент с  $\tau_{g2}$ . Спектр излучения этого компонента в пределах ошибки эксперимента совпадает с соответствующим спектром излучения полосы с  $\tau_{g1}$ . Температуры, ниже которых появляются данные подполосы излучения, представлены в табл. 2. Из этой таблицы можно проследить закономерности в ряду кристаллов: полоса с  $\tau_{g1}$  существует уже при 300 К у всех кристаллов, а полоса с  $\tau_{g2}$  появляется у KCl—Pb, KBr—Pb и KJ—Pb соответственно ниже 36, 30 и 110 К.

В кристалле KCl—Pb эти четыре компонента излучения наблюдаются в импульсных спектрах как при возбуждении при 4.98 эВ, так и при 3.68 эВ; причем не изменяется и соотношение амплитуд подполос. Также совпали импульсные спектры излучения в кристаллах KJ—Pb при возбуждениях 4.98 и 2.93 эВ.

На рис. 4 изображены температурные зависимости  $\tau_{g1}$  в кристаллах KBr—Pb и KJ—Pb (кривые 1, 2). Эти зависимости, так же как и в кристалле KCl—Pb [1], описываются следующей формулой, что подтверждается спрямлением в координатах  $10^3/T$  и  $\text{arcoth}(\tau_0/\tau)$  (рис. 4, кривые 1', 2'):

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \coth\left(\frac{\omega\hbar}{2kT}\right),$$

где  $\tau_0$  — величина времени релаксации при 0 К,  $\omega$  — эффективная частота,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана. По наклону прямых на рис. 4 можно определить величину эффективной частоты  $\omega$ . Существование такой зависимости свидетельствует о том, что излучение с  $\tau_{g1}$  происходит с запрещенного уровня, который становится частично разрешенным из-за колебаний решетки. В табл. 1 приведены значения  $\omega$  для KCl—Pb, KBr—Pb и KJ—Pb. Время релаксации  $\tau_{g2}$  не зависит от температуры и равно  $\tau_{g1}$  при 295 К соответствующего кристалла.

#### Pb<sup>+</sup> $v_c^-$ - центры

Как уже было отмечено, при облучении кристаллов при 85 К образуются Pb<sup>+</sup>  $v_c^-$ -центры. На рис. 1—3 приведены спектры возбуждения и излучения Pb<sup>+</sup>  $v_c^-$ -центров (кривые 2—2'). Видно, что наличие катионной вакансии приводит к сдвигу основной полосы возбуждения  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$  в длинноволновую сторону относительно полосы возбуждения Pb<sup>+</sup>-центров на 0.05 эВ в KCl—Pb и 0.1 эВ в KBr—Pb и KJ—Pb (табл. 1). В импульсных спектрах излучения, так же как и у Pb<sup>+</sup>-центров в ку-

бическом окружении, остаются все четыре компонента излучения, но наличие катионной вакансии сильно влияет на время релаксации  $\tau_{g1}$  и  $\tau_{g2}$ . В  $Pb^{+}v_c^{-}$ -центрах  $\tau_{g1}$  становится не зависящим от температуры у всех кристаллов и равно соответствующему  $\tau_{g1}$  для  $Pb^{+}$ -центров в кубическом окружении при 295 К. В кристаллах КJ—Pb компонент с  $\tau_{g2}$  у  $Pb^{+}$ -центров появляется при темпе-

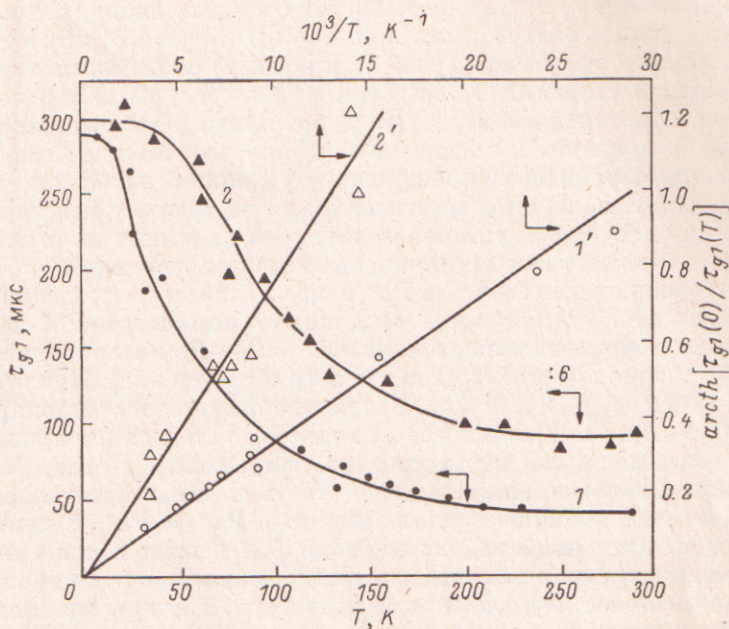


Рис. 4. Температурные зависимости времени затухания компонента  $\tau_{g1}$  в KBr—Pb (1) и в KJ—Pb (2).

Для получения  $\tau_{g1}$  в KJ—Pb значения оси ординат следует делить на 6.  $E_{возб} = 4.98$  эВ. Прямые 1' и 2' — спрямление в координатах  $\operatorname{arctanh}(\tau_{g1}(0)/\tau_{g1}(T))$  и  $10^3/T$  кривых 1 и 2 соответственно.

ратурах ниже 100 К, а в  $Pb^{+}v_c^{-}$ -центрах он существует ниже 260 К. Значение  $\tau_{k1}$  и  $\tau_{k2}$  короче 50 нс.

Присутствие катионной вакансии рядом с  $Pb^{+}$ -центром также влияет и на спектры излучения (рис. 1—3, кривые 1 и 2): в кристаллах KCl—Pb и KBr—Pb сдвиг полосы излучения  $Pb^{+}$ -центров из-за катионной вакансии происходит в длинноволновую сторону на 0.03 эВ, а у кристаллов KJ—Pb, наоборот, в коротковолновую на 0.01 эВ.

Одним из методов, способных помочь в выяснении структуры люминесцирующих центров, является изучение их поляризационных характеристик. В наших экспериментах регистрация излучения при измерении поляризацион-

Таблица 2  
Характеристики импульсных спектров излучения кристаллов KCl—Pb, KBr—Pb и KJ—Pb,  $E_{возб.} = 4.98$  эВ

Кристалл	KCl—Pb				KBr—Pb				KJ—Pb			
	$\tau_{g1}$	$\tau_{g2}$	$\tau_{k1}$	$\tau_{k2}$	$\tau_{g1}$	$\tau_{g2}$	$\tau_{k1}$	$\tau_{k2}$	$\tau_{g1}$	$\tau_{g2}$	$\tau_{k1}$	$\tau_{k2}$
Время затухания при 16 К, мкс	500	60	0.02	0.02	285	35	0.02	0.02	50	15	0.02	0.3
Температура появления компонента, К	290	36	240	240	290	20	120	120	290	110	290	240
Максимум излучения при 16 К, эВ	1.25	1.25	1.33	1.15	1.22	1.22	1.29	1.21	1.10	1.10	1.38	1.22

Примечание. Нумерация компонент излучения производится от коротковолновой стороны в длинноволновую. В графе «температура появления компонента» указана температура, ниже которой наблюдается компонент.

ных спектров производилась в направлении, перпендикулярном направлению распространения возбуждающего пучка. Степень поляризации определялась по формуле  $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) \cdot 100 \% / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ , где  $I_{\parallel}$  — интенсивность света при параллельной ориентации анализатора, а  $I_{\perp}$  — при перпендикулярном положении. Поляризационные спектры возбуждения и излучения  $Pb^{+} v_c^{-}$ -центров в кристаллах  $KCl-Pb$  при стационарном режиме возбуждения изображены на рис. 1 (кривые 6 и 7,  $T_{\text{изл}} = 85$  К). Из этих кривых видно, что поляризация максимальна в полосе возбуждения при 4.86 эВ ( $E_{\text{изл}} = 4.24$  эВ) и равна нулю при 3.6 эВ. Спектр излучения (рис. 1, кривая 7) максимально поляризован с коротковолновой стороны. С повышением температуры поляризация уменьшается и при комнатной температуре равна нулю. Как уже было отмечено, нагрев до 293 К приводит к распаду  $Pb^{+} v_c^{-}$ -центров. Можно было бы думать, что поляризация обусловлена присутствием катионной вакансии, но обратное охлаждение до 85 К полностью восстанавливает ее, поэтому можно утверждать, что наличие или отсутствие катионной вакансии не влияет на степень поляризации. Аналогичные результаты были получены при изучении  $Sn^{+} v_c^{-}$ -центров [3]. Видимо, поляризационные свойства  $Pb^{+}$ -ионов полностью определяются, так же как и  $Sn^{+}$ -центры [5], свойствами молекулярного комплекса « $Pb^{+}$ -ион галоида». В импульсных поляризационных спектрах  $KCl-Pb$  было обнаружено, что поляризована только коротковолновая полоса с  $\tau_{\text{к1}}$  (табл. 2). При этом выделенной осью является ось  $C_4$  кристалла. Это подтверждается и стационарными измерениями (рис. 1, кривая 7), на которых видно, что степень поляризации максимальна в коротковолновой части спектра излучения.

Обобщая изложенные данные, можно отметить, что в кристаллах  $KCl-Pb$ ,  $KBr-Pb$  и  $KJ-Pb$  люминесцентные свойства  $Pb^{+}$  и  $Pb^{+} v_c^{-}$ -центров аналогичны. Наличие катионной вакансии около  $Pb^{+}$ -центра в основном сказывается в изменении времени релаксации полос излучения и в небольшом спектральном сдвиге полос возбуждения и излучения. Поляризационные свойства  $Pb^{+}$ -ионов, по-видимому, полностью определяются поляризацией молекулярного комплекса « $Pb^{+}$ -ион галоида». Что касается интерпретации полос излучения, то эта задача сложна.

Можно было бы думать, что сложная структура  $Pb^{+}$ -ионов в щелочно-галоидных кристаллах связана с различным окружением  $Pb^{+}$ -ионов. Однако наличие всех четырех компонентов в излучении  $Pb^{+}$  и  $Pb^{+} v_c^{-}$ -центров и их поляризационные характеристики наводят на мысль, что эта структура, возможно, связана с расщеплением  $6^2P_{3/2}$  состояния ионов  $Pb^{+}$ , а изменения в окружении вносят лишь дополнительные возмущения. На основании имеющихся данных пока нельзя дать однозначной интерпретации.

#### Литература

- [1] Нагли Л. Е., Дяченко С. В. — Опт. и спектр., 1986, т. 61, в. 1, с. 91.
- [2] Goovaerts E., Andriessen J. A., Nistor S. V., Schoemaker D. — Phys. Rev. B, 1981, v. 24, p. 29.
- [3] Эгембердыев Ж. — Автореф. канд. дис. Тарту, 1980. 12 с.
- [4] Kaira M., Laiho R. — Cryst. Latt. Def., 1974, v. 5, p. 257.
- [5] Charles J., Delbeck R., Schoemaker D. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 3631.

Поступило в Редакцию 3 июня 1986 г.