

УДК 535.37; 548.736

Светлана ЗАЗУБОВИЧ, Виталий НАГИРНЫЙ, Тийт СООВИК,
Абдикаюм УСАРОВ**ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Ge^{2+}v_c^-$ -ЦЕНТРОВ
В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ. I. KCl—Ge**

(Представил Ч. Луцик)

1. Введение

Щелочно-галлоидные 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 позицией 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. Луцик 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*.

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 характерис-

* Наблюдавшиеся в [5] при возбуждении в области 4,6—4,3 эВ полосы излучения около 3,60 эВ и около 3,15 эВ, по нашему мнению, обусловлены загрязнением образцов примесями свинца и меди соответственно.

тики люминесценции $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в KCl-Ge . Кристаллы KCl-Ge , содержащие $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ Ge}^{2+}$, 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 [6, 7]. 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 $\vec{E}_v \parallel [001]$ в первом случае и с $\vec{E}_v \parallel [001]$ ($\alpha=0^\circ$) и $\vec{E}_v \parallel [011]$ ($\alpha=45^\circ$) — во втором, где α — угол между \vec{E}_v 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 $(I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивности излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению \vec{E}_v .

2. Спектральные и поляризационные характеристики

В спектре поглощения кристалла KCl-Ge при 4,2 К наблюдается интенсивная C -полоса, расщепленная на три компонента (C_3, C_2, C_1), более слабая B -полоса и еле заметная A -полоса. Положения максимумов полос поглощения указаны в табл. 1.

В исследуемом интервале температур (4,2—450 К) в излучении кристалла KCl-Ge проявляются четыре группы полос (рис. 1, кривые I, I', I''): при 3,60 и 3,52 эВ; 2,85 эВ; 2,49 и 2,37 эВ; 1,80 и 1,72 эВ (см. также табл. 1). При 4,2 К доминируют полосы при 3,60, 3,52, 2,49

Таблица 1

Максимумы полос поглощения (E_{m^*}) и излучения (E_{m^I}) и стоксовы потери (S) $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в KCl-Ge при 4,2 К

Поглощение		Излучение		S, эВ
Полосы	E_{m^*} , эВ	Полосы	E_{m^I} , эВ	
C_3	5,85			
C_2	5,65	C_{T2}	3,60	2,05
C_1	5,35	C_{T1}	3,52	1,83
B	4,90	$B(C_x?)$	2,85	2,05
		A_{T2}	2,49	1,96
A	4,45	A_{T1}	2,37	2,08
		A_{x1}	1,80	2,65
		A_{x2}	1,72	2,73

** Авторы глубоко признательны П. Г. Баранову и Н. Г. Романову за предоставление образцов KCl-Ge .

и 2,37 эВ, а при 110 К — при 2,85, 1,80 и 1,72 эВ. Три самые коротковолновые полосы излучения возбуждаются только в С-полосе поглощения (рис. 1, а), а остальные — во всех полосах поглощения $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров, но с разной эффективностью (рис. 1, б, в). Положения максимумов в спектрах возбуждения для всех исследуемых полос излуче-

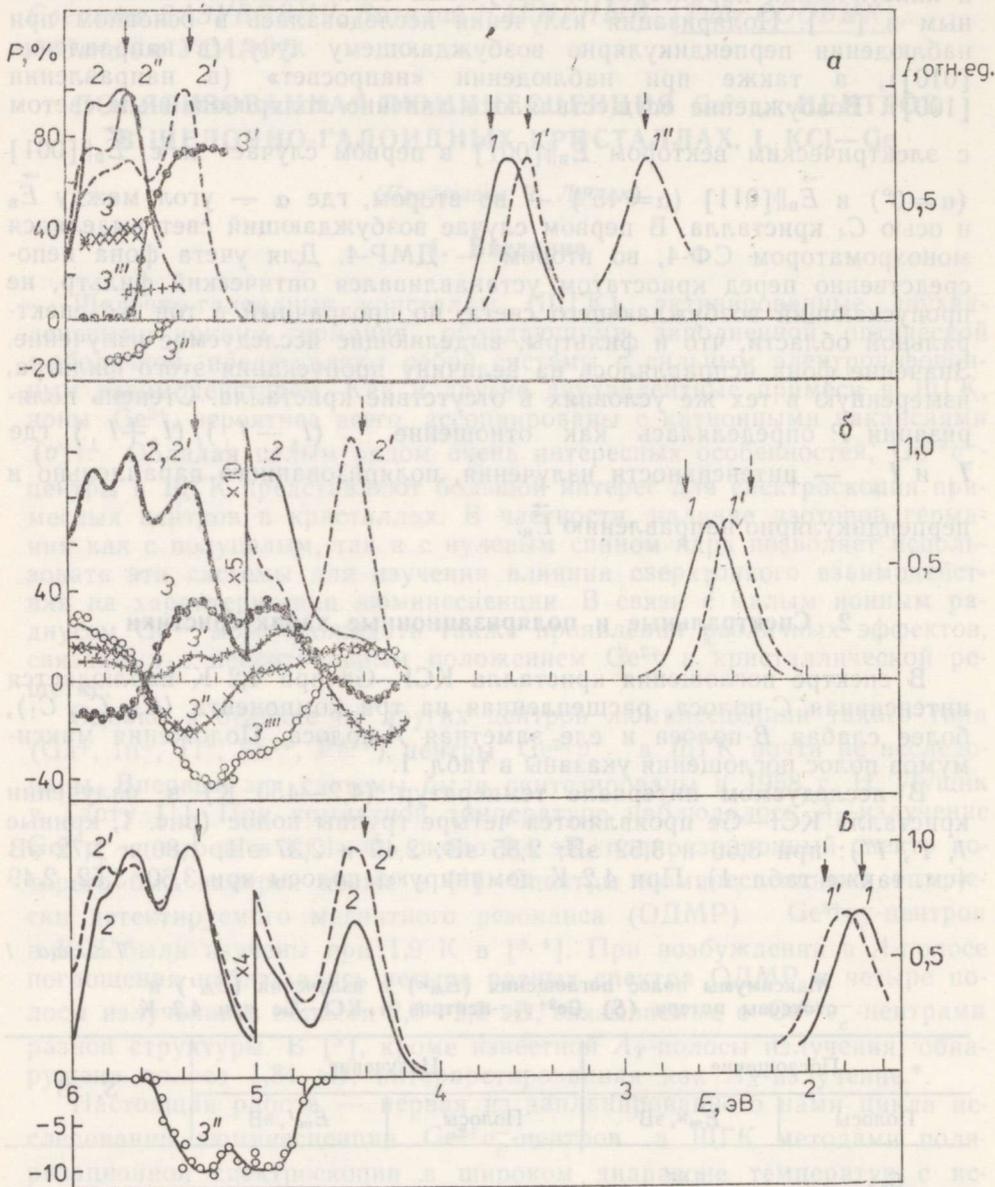


Рис. 1. Спектры излучения (1, 1', 1'') и возбуждения (2, 2', 2'') кристалла KCl—Ge при 4,2 К (а, б, кривые 1, 1', 2, 2', 2'') и 90 К (а, кривые 1'' и в). Стрелками указаны энергии излучения и возбуждения, выделенные при измерении соответствующих спектров. Спектры поляризации, измеренные при 4,2 К (3, 3'), 90 К (3'', 3''') и 156 К (3''') для выделенных фильтрами: а — C_{T2} — (3), C_{T1} — (3') и $B(C_x?)$ — (3'', 3''') полос излучения; б — для A_{T2} — (3) и преимущественно A_{T1} — (фильтры ЖС-17+СЗС-22) (3', 3'', 3''') полос излучения; в — для A_X -излучения (3''). Кривые 3'' и 3''' (а) измерены при наблюдении «напросвет» для $\alpha=0^\circ$ и $\alpha=45^\circ$ соответственно. Остальные кривые измерены при наблюдении перпендикулярно направлению возбуждения.

ния практически совпадают (ср. кривые 2, 2', 2''), что позволяет связать их с электронными переходами между состояниями $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров одного типа.

Излучение 3,60 эВ возбуждается только в коротковолновой (C_3, C_2) области C -полосы поглощения (рис. 1, *a*, кривая 2). Степень его поляризации составляет $\approx 40\%$ и очень слабо зависит от энергии возбуждения (кривая 3). Излучение 3,52 эВ возбуждается в основном в длинноволновой (C_1) области C -полосы поглощения (кривая 2'). Степень его поляризации при этом составляет $\approx 70\%$ (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 (рис. 2, *b*, кривая 1'). Оба излучения поляризованы вдоль осей C_4 кристалла. Характеристики излучения при 3,60 и 3,52 эВ $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров качественно подобны наблюдавшимся соответственно для коротковолнового (C_2) и длинноволнового (C_1) компонентов синглетного C_T -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров в ШГК (см., напр. [8, 9]).

Излучение при 2,85 эВ возбуждается в основном в коротковолновой (C_3, C_2) области C -полосы поглощения (рис. 1, *a*, кривая 2''). Поляризационные свойства этого излучения необычны. При наблюдении «напросвет» и $\alpha = 0^\circ$ степень поляризации при 90 К отрицательна и абсолютное значение ее уменьшается с уменьшением энергии возбуждения

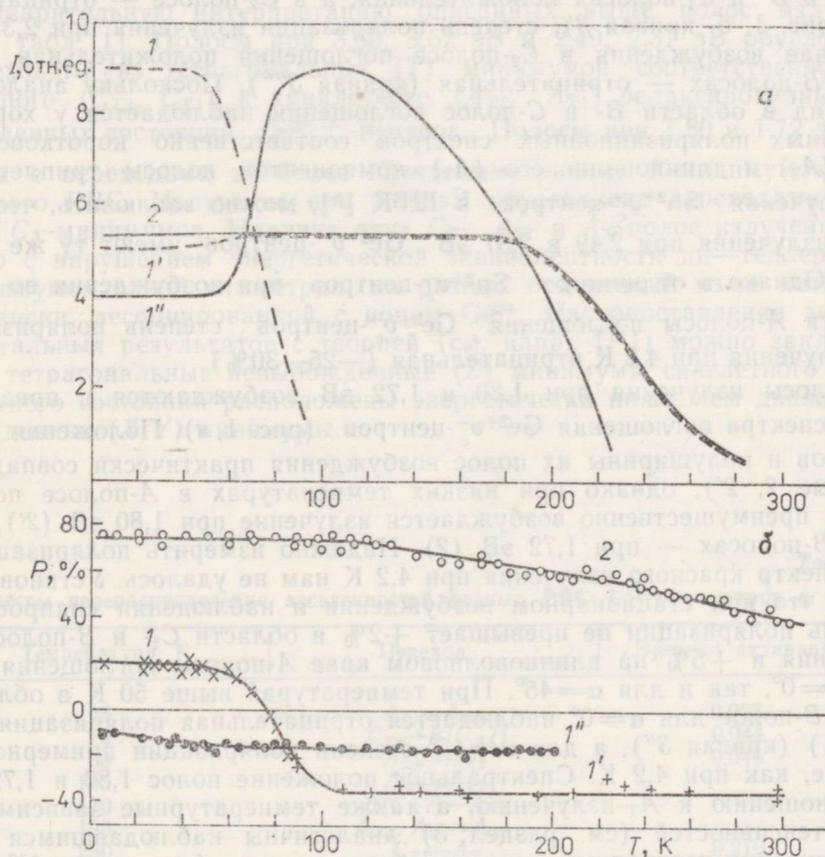


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности (*a*) и степени поляризации (*b*) C_{T2} - (*1*), C_{T1} - (*1'*, *2*), $B(C_{x2})$ - (*1''*) излучения KCl-Ge при C_2 - (*1-1''*) и C_1 - (*2*) возбуждении.

(кривая 3''). При $\alpha=45^\circ$ степень поляризации положительна (кривая 3'''). Таким образом, при возбуждении в области максимума S_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 переходами из минимумов B -состояния, или из S_x -минимумов синглетного состояния. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

При 4,2 К положения максимумов и полуширины полос возбуждения для излучения при 2,49 и 2,37 эВ (рис. 1, б, кривые 2, 2') совпадают, однако в A -полосе поглощения в основном возбуждается излучение при 2,37 эВ (2'), а в C - и B -полосах — преимущественно при 2,49 эВ (2). При температурах 90—110 К в A -полосе поглощения преимущественно возбуждается слабое излучение при 2,49 эВ, а в C - и B -полосах — при 2,37 эВ (подробнее см. раздел 3). Обе полосы излучения поляризованы вдоль осей C_4 кристалла. Поляризационные спектры их в области C - и B -полос поглощения $Ge^{2+}v_c^-$ -центров антибатны: степень поляризации излучения при 2,49 эВ в случае возбуждения в B - и C_1 -полосах положительная, а в S_2 -полосе — отрицательная (рис. 1, б, кривая 3); степень поляризации излучения при 2,37 эВ в случае возбуждения в S_2 -полосе поглощения положительная, а в C_1 - и B -полосах — отрицательная (кривая 3'''). Поскольку аналогичный вид в области B - и C -полос поглощения наблюдается у хорошо изученных поляризационных спектров соответственно коротковолнового (A_2) и длинноволнового (A_1) компонентов полосы триплетного A_T -излучения $Sn^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК [8], можно заключить, что полосы излучения при 2,49 и 2,37 эВ $Ge^{2+}v_c^-$ -центров имеют ту же природу. Однако в отличие от $Sn^{2+}v_c^-$ -центров при возбуждении во всей области A -полосы поглощения $Ge^{2+}v_c^-$ -центров степень поляризации A_T -излучения при 4,2 К отрицательная ($-25-30\%$).

Полосы излучения при 1,80 и 1,72 эВ возбуждаются в пределах всего спектра поглощения $Ge^{2+}v_c^-$ -центров (рис. 1, в). Положения максимумов и полуширины их полос возбуждения практически совпадают (кривые 2, 2'), однако при низких температурах в A -полосе поглощения преимущественно возбуждается излучение при 1,80 эВ (2'), а в C - и B -полосах — при 1,72 эВ (2). Надежно измерить поляризационный спектр красного излучения при 4,2 К нам не удалось. Установлено лишь, что при стационарном возбуждении и наблюдении «напросвет» степень поляризации не превышает $+2\%$ в области C_1 - и B -полос поглощения и $+5\%$ на длинноволновом крае A -полосы поглощения как для $\alpha=0^\circ$, так и для $\alpha=45^\circ$. При температурах выше 50 К в области C_1 - и B -полос для $\alpha=0^\circ$ наблюдается отрицательная поляризация (до -10%) (кривая 3''), а для $\alpha=45^\circ$ степени поляризации примерно такие же, как при 4,2 К. Спектральное положение полос 1,80 и 1,72 эВ по отношению к A_T -излучению, а также температурные зависимости их интенсивностей (см. раздел 3) аналогичны наблюдавшимся для A_x -излучения **изотропных** ртутеподобных центров (см., напр., [10—13]). В работах [13, 14] было установлено, что симметрия соответствующих (X) минимумов релаксированного возбужденного состояния (РВС) этих центров тригональная. В случае красного излучения **анизотропных**

$\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в кристаллах KCl , KBr и KI^{***} ситуация иная. Азимутальные зависимости степени поляризации этого излучения в разных системах различны и зависят от энергии возбуждения. В общем случае при наблюдении «напросвет» $P \neq 0$ как для $\alpha = 0^\circ$, так и для $\alpha = 45^\circ$ и, как правило, $|P(\alpha = 0^\circ)| > |P(\alpha = 45^\circ)|$. Причины этого пока неясны. В [15] показано, что вид зависимости $P(\alpha)$ определяется соотношением констант взаимодействия оптических электронов примеси с E_g - и T_{2g} -колебаниями. Не исключено, что в случае $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров некоторую роль играет ассоциированная с ионом Ge^{2+} катионная вакансия v_c^- , а также, возможно, нецентральное положение иона Ge^{2+} в РВС. Таким образом, хотя в данной работе полосы излучения при 1,80 и 1,72 эВ обозначены как A_{X1} и A_{X2} соответственно, следует подчеркнуть, что симметрия соответствующих X -минимумов в этом случае не тригональная.

При возбуждении на длинноволновом спаде A -полосы поглощения и на коротковолновом спаде C -полосы, а также в провале между ними наблюдается еще слабое излучение около 2,2 эВ. Относительная интенсивность его растет при повышении температуры. Вероятнее всего, оно обусловлено центрами германия другого типа.

Сопоставление характеристик излучения $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в KCl-Ge с характеристиками других изученных ранее s^2 -центров в ШГК (особенно $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров [8, 9]) позволяет дать следующую предварительную интерпретацию описанных выше полос излучения (см. табл. 1). Полосы при 3,60, 3,52 эВ и 2,49, 2,37 эВ обусловлены переходами из тетрагональных (T) минимумов соответственно синглетного (C_{T2} , C_{T1}) и триплетного (A_{T2} , A_{T1}) релаксированных возбужденных состояний $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров. Полосы при 1,80 и 1,72 эВ связаны с переходами из более низкосимметричных X -минимумов триплетного РВС. Излучение при 2,85 эВ обусловлено переходами из B -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 ориентаций из-за катионной вакансии, ассоциированной с ионом Ge^{2+} . Из сопоставления экспериментальных результатов с теорией (см. напр., [16]) можно заключить, что тетрагональные невырожденные (Z) минимумы синглетного и триплетного состояний расположены энергетически ниже, чем дважды вырожденные (X, Y) минимумы.

Таблица 2

Процессы перераспределения заселенностей разных РВС $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в KCl-Ge

Температура, К	Переход	Энергия активации, эВ
25	$A_{T1} \rightarrow A_{X1}$	0,023
70	$C_{T2} \rightarrow B(C_X?)$	0,044
80	$A_{T2} \rightarrow A_{X2}$	0,046
145	$A_{X2} \rightarrow A_{T1}$	
170	$B(C_X?) \rightarrow A_{X1}$	
195	$A_{X2}, A_{T1} \rightarrow A_{X1}$	
230	$C_{T1} \rightarrow A_T$	0,210
> 200	$A_X \rightarrow A_T$	

*** Подробно характеристики излучения KBr-Ge и KI-Ge будут описаны в следующих работах этого цикла.

3. Температурные зависимости интенсивности и степени поляризации излучения

Особенностью $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в КСl является избирательное заселение разных минимумов синглетного и триплетного РВС при поглощении фотонов разных энергий. Относительные заселенности этих минимумов существенно изменяются в результате термостимулированных переходов в возбужденном состоянии (см. табл. 2).

Предложенная выше интерпретация полос излучения КСl—Ge позволяет непротиворечиво объяснить температурные зависимости их интенсивностей и степеней поляризации, а также понять весьма сложные процессы, происходящие в возбужденном состоянии $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров.

3.1. C_T - и $B(C_X?)$ -излучение

При возбуждении в C_3 -, C_2 -полосах поглощения релаксация в синглетном состоянии при 4,2 К идет в основном в C_{T2} -минимумы, а при возбуждении в C_1 -полосе — в C_{T1} -минимумы. Об этом свидетельствуют спектры возбуждения и поляризации излучения при 3,60 и 3,52 эВ соответственно. При возбуждении в коротковолновой области C -полосы поглощения интенсивность C_{T2} -полосы остается постоянной до 50 К. Уменьшение ее около 70 К (рис. 2, а, кривая 1) сопровождается резким нарастанием интенсивности излучения при 2,85 эВ, которая достигает максимума при ≈ 110 К, а затем опять уменьшается к 240 К (кривая 1''), возможно, из-за переходов в A_{X1} -минимум. По мере затухания C_{T2} -излучения увеличивается интенсивность (кривая 1') и появляется отрицательная поляризация (рис. 2, б, кривая 1') C_{T1} -излучения при возбуждении в области C_3 - и C_2 -полос поглощения, что говорит о преимущественном заселении в этих условиях нижайшего C_{T1} -минимума синглетного состояния. Не исключено, что эти, а также некоторые другие из описываемых ниже процессов связаны не с термическими переходами из одних минимумов РВС в другие, а с изменением с температурой условий заселения разных минимумов РВС в процессе релаксации. Интенсивность C_{T1} -излучения сохраняется постоянной до 180 К, а затем постепенно падает (рис. 2, а, кривые 1', 2).

Степени поляризации исследуемых полос излучения практически не зависят от температуры (рис. 2, б). Некоторые изменения их связаны с изменением перекрытия исследуемого излучения с другими полосами излучения КСl—Ge. Сохранение поляризованного C_{T1} -излучения вплоть до комнатных температур (кривые 1', 2) имеет важное практическое значение в связи с возможностью создания лазеров на синглетном излучении s^2 -центров в ЩГК.

3.2. A -излучение при C - и B -возбуждении

Из сравнения спектров излучения, возбуждения и поляризации A_{T2} - и A_{T1} -полос следует, что в процессе релаксации из синглетного в триплетное состояние при 4,2—60 К A_{T2} -минимумы заселяются значительно эффективнее, чем A_{T1} -минимумы, особенно при C_1 -возбуждении. При температурах около 80 К наблюдается перераспределение интенсивностей A_{T2} - и A_{X2} -полос излучения (рис. 3, а, кривые 1, 1'), обусловленное, вероятнее всего, термическими переходами между соответствующими минимумами, поскольку оно проявляется и при A -возбуждении (кривые 2, 2'). Из-за резкого уменьшения интенсивности A_{T2} -излучения вследствие этих переходов доминирующим в A_T -излучении при

$T > 80$ К становится A_{T_1} -излучение, что приводит к инверсии знака поляризации суммарного A_T -излучения при возбуждении в C - и B -полосах поглощения (рис. 3, б, кривые 1, 4 и 3, 3'). Интенсивность A_{X_2} -излучения достигает максимума при ≈ 110 К и затем уменьшается в области около 145 К (рис. 3, а, кривая 1'), вероятнее всего, вследствие переходов из нижнего A_{X_2} - в верхний A_{T_1} -минимум, поскольку интенсивность A_{T_1} -излучения при этом значительно увеличивается (кривая 1). В области $T > 170$ К, вероятно, включаются переходы из A_{T_1} - в A_{X_1} -минимум (см. раздел 3.3). При C -возбуждении уменьшение интенсивности A_{T_1} -излучения из-за этих переходов может частично компенсироваться увеличением его интенсивности из-за переходов $C_{T_1} \rightarrow A_{T_1}$, поскольку C_{T_1} -излучение затухает именно в этой области температур (рис. 2, а, кривые 1', 2).

Абсолютные значения степени поляризации суммарного ($A_{T_1} + A_{T_2}$) A_T -излучения достигают максимума около 150 К при C_1 -возбуждении и около 220 К при B -возбуждении и с повышением температуры постепенно уменьшаются (рис. 3, б, кривые 1, 4), вероятно, вследствие роста относительной заселенности A_{T_2} -минимумов. Об этом свидетельствует небольшое смещение максимума A_T -полосы в коротковолновую сторону. Более резкое уменьшение степени поляризации A_T -излучения после 300 К, вероятнее всего, связано с диффузионными прыжками σ_c^- вокруг иона Ge^{2+} [17]. К 400 К A_T -излучение полностью деполаризуется.

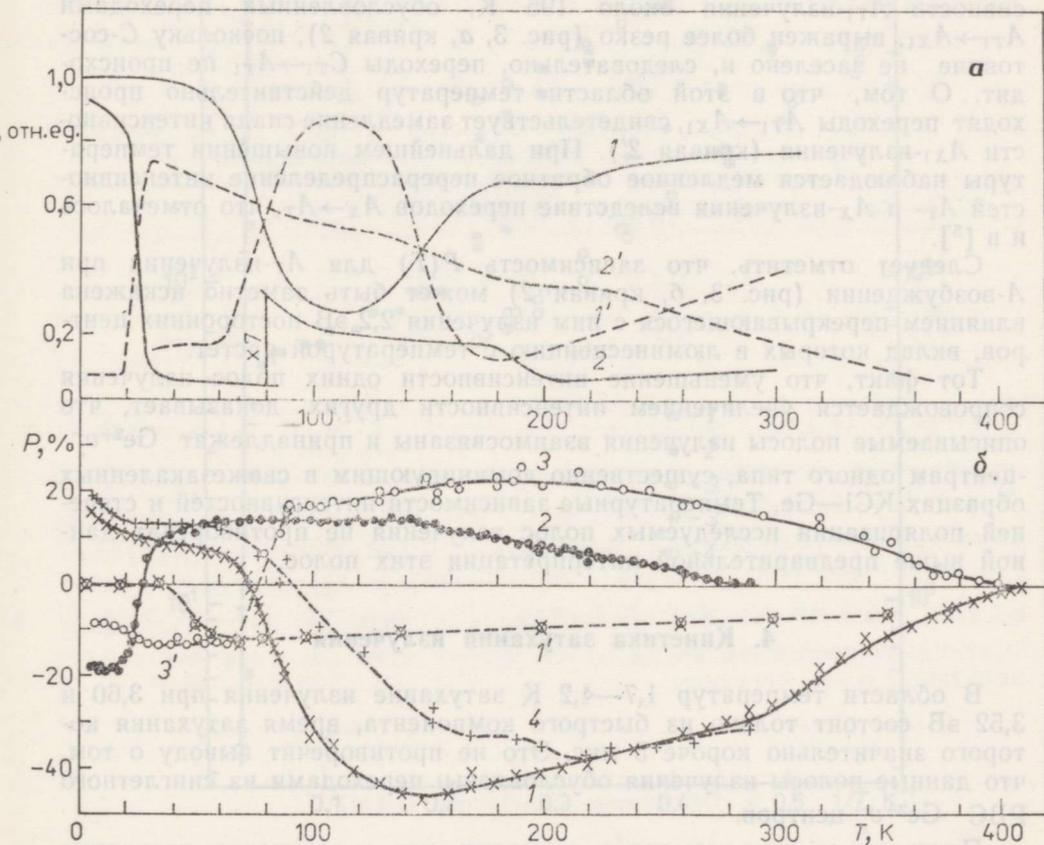


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности (а) и степени поляризации (б) A_T - ($1-4, 3'$) и A_X - ($1', 2'$) излучения $KCl-Ge$ при C_1 - ($1, 1'$), A - ($2, 2'$), C_2 - ($3, 3'$) и B - (4) возбуждении; ($3'$) — для коротковолновой части A_T -излучения.

Из сопоставления экспериментальных результатов с теорией (см. [16]) следует, что при возбуждении во всей области А-полосы поглощения при низких температурах оптически заселяется преимущественно $\frac{i}{\sqrt{2}} (|x_y\rangle - |y_x\rangle)$ -уровень нерелаксированного триплетного состояния

$\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров, откуда релаксация в основном идет в нижайшие Z-минимумы и лишь с очень небольшой вероятностью ($\leq 10\%$) — в X-, Y-минимумы. Об этом свидетельствует доминирование A_{T1} -полосы в спектре A_T -излучения и его отрицательная поляризация при $T < 20$ К. Интенсивность A_T -излучения резко падает в области температур около 25 К (рис. 3, а, кривая 2). Вследствие этого при $T > 30$ К в A_T -излучении доминирует слабый A_{T2} -компонент, чем и объясняется резкая инверсия поляризационного спектра суммарного A_T -излучения в этой области температур (рис. 3, б, кривая 2). Уменьшение интенсивности A_{T1} -излучения около 25 К сопровождается увеличением интенсивности A_{X1} -излучения (рис. 3, а, кривая 2').

При более высоких температурах при А- и С-возбуждениях в триплетном состоянии $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров происходят аналогичные процессы. В области температур 60—180 К наблюдается перераспределение интенсивностей A_{T2} - и A_{T1} -полос излучения вследствие переходов $A_{T2} \rightarrow A_{X2}$, а затем $A_{X2} \rightarrow A_{T1}$. Однако при А-возбуждении спад интенсивности A_{T1} -излучения около 195 К, обусловленный переходами $A_{T1} \rightarrow A_{X1}$, выражен более резко (рис. 3, а, кривая 2), поскольку С-состояние не заселено и, следовательно, переходы $S_{T1} \rightarrow A_{T1}$ не происходят. О том, что в этой области температур действительно происходят переходы $A_{T1} \rightarrow A_{X1}$, свидетельствует замедление спада интенсивности A_{X1} -излучения (кривая 2'). При дальнейшем повышении температуры наблюдается медленное обратное перераспределение интенсивностей A_T - и A_X -излучения вследствие переходов $A_X \rightarrow A_T$, что отмечалось и в [5].

Следует отметить, что зависимость $P(T)$ для A_T -излучения при А-возбуждении (рис. 3, б, кривая 2) может быть заметно искажена влиянием перекрывающегося с ним излучения 2,2 эВ посторонних центров, вклад которых в люминесценцию с температурой растет.

Тот факт, что уменьшение интенсивности одних полос излучения сопровождается увеличением интенсивности других, доказывает, что описываемые полосы излучения взаимосвязаны и принадлежат $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центрам одного типа, существенно доминирующим в свежезакаленных образцах КС1—Ge. Температурные зависимости интенсивностей и степеней поляризации исследуемых полос излучения не противоречат данной выше предварительной интерпретации этих полос.

4. Кинетика затухания излучения

В области температур 1,7—4,2 К затухание излучения при 3,60 и 3,52 эВ состоит только из быстрого компонента, время затухания которого значительно короче 5 мкс. Это не противоречит выводу о том, что данные полосы излучения обусловлены переходами из синглетного PBC $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров.

Предварительные измерения показали, что в затухании излучения при 2,85 эВ и 1,7—4,2 К доминирует быстрый компонент. Установить наличие медленного компонента не удалось из-за малой интенсивности этого излучения.

Кинетика затухания излучения при 2,49, 2,37, 1,72 и 1,80 эВ подобна наблюдавшейся ранее для триплетного A_T - и A_X -излучения Ga^{+} -центров в ЩГК [7, 13]: в затухании каждой из этих полос наблюдаются по два компонента — медленный и быстрый. Длительность медленного компонента $\tau_{МК}$ при 1,75 К составляет соответственно 520, 780, 2070 и 1750 мкс и экспоненциально уменьшается с повышением температуры (рис. 4), приближаясь для A_{T1} -излучения к значению $\tau_2 \approx 60$ мкс около 20 К (кривая 3; ср. с [17]). Длительность быстрого компонента $\tau_{БК}$ составляет при 1,75 К ≈ 10 мкс для A_{T1} -излучения и ≈ 5 мкс для A_{T2} -излучения и очень слабо укорачивается при повышении температуры. Отношение светосумм быстрого и медленного компонентов $S_{БК}/S_{МК}$ при 1,75 К составляет 0,6 для A_{T2} - и 0,4 для A_{T1} -излучения. При повышении температуры оно уменьшается, достигая, соответственно значений 0,3 и 0,2 при 4,2 К. Исследовать быстрые компоненты затухания A_X -излучения нам не удалось.

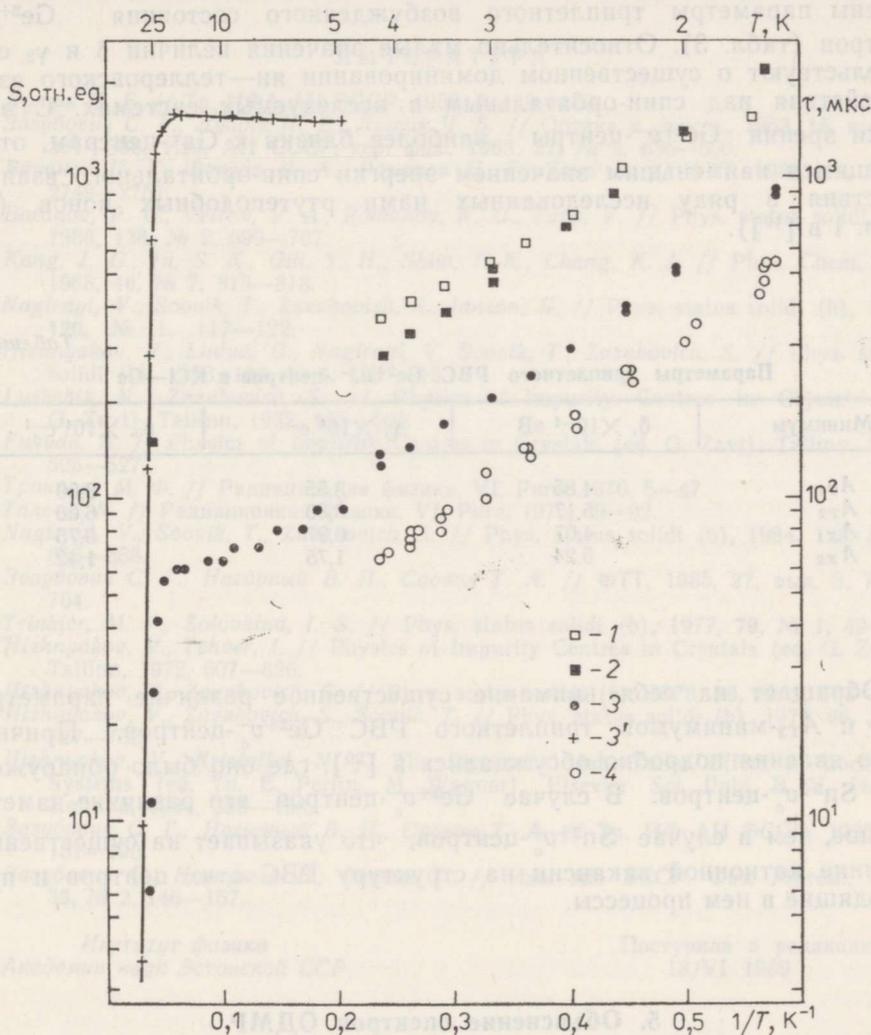


Рис. 4. Температурные зависимости времени затухания (1—4) и светосуммы (3') медленного компонента A_{X1} - (1), A_{X2} - (2), A_{T1} - (3, 3') и A_{T2} - (4) излучения кристалла KCl—Ge.

В области температур около 25 К, где происходит перераспределение интенсивностей A_{T1} - и A_{X1} -полос излучения, $\tau_{МК}$ A_{T1} -излучения резко укорачивается (ср. кривые 3 и 3') и наблюдается разгорание медленного компонента A_{X1} -полосы, причем времена разгорания A_{X1} -излучения и затухания A_{T1} -излучения совпадают. Аналогичные эффекты наблюдались для Ga^+ -центров в области температур, где происходят термические переходы из тетрагональных в тригональные минимумы триплетного РВС [13].

Таким образом, кинетические характеристики излучения при 2,49, 2,37, 1,80 и 1,72 эВ подтверждают данную в разделе 2 интерпретацию его как триплетного излучения $Ge^{2+}v_c^-$ -центров. Согласно [18], каждый ян—теллеровский минимум триплетного состояния $Ge^{2+}v_c^-$ -центров расщеплен на излучательный дублет, вероятность радиационного распада которого γ_2 , и расположенный под ним на расстоянии δ метастабильный синглет с вероятностью распада γ_1 . По методике [19] из температурных зависимостей $\tau_{МК}(T)$ в области 1,7—4,2 К нами определены параметры триплетного возбужденного состояния $Ge^{2+}v_c^-$ -центров (табл. 3). Относительно малые значения величин δ и γ_2 свидетельствуют о существенном доминировании ян—теллеровского взаимодействия над спин-орбитальным в исследуемых системах. С этой точки зрения $Ge^{2+}v_c^-$ -центры наиболее близки к Ga^+ -центрам, отличающимся наименьшим значением энергии спин-орбитального взаимодействия в ряду исследованных нами ртутеподобных ионов (см. табл. 1 в [19]).

Таблица 3

Параметры триплетного РВС $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KCl—Ge

Минимум	$\delta, \times 10^{-4}$ эВ	$\gamma, \times 10^4$ с ⁻¹	$\rho_0, \times 10^4$ с ⁻¹
A_{T1}	4,85	3,55	3,00
A_{T2}	5,17	6,80	6,00
A_{X1}	4,07	0,97	0,75
A_{X2}	5,24	1,75	1,42

Обращает на себя внимание существенное различие параметров A_{T1} - и A_{T2} -минимумов триплетного РВС $Ge^{2+}v_c^-$ -центров. Причины этого явления подробно обсуждались в [20], где оно было обнаружено для $Sn^{2+}v_c^-$ -центров. В случае $Ge^{2+}v_c^-$ -центров это различие заметно больше, чем в случае $Sn^{2+}v_c^-$ -центров, что указывает на существенное влияние катионной вакансии на структуру РВС этих центров и происходящие в нем процессы.

5. Объяснение спектров ОДМР

При измерении спектров ОДМР в [3, 4] возбуждение осуществлялось только в А-полосе поглощения $Ge^{2+}v_c^-$ -центров при 1,9 К. Как было показано выше, при этом заселяются в основном A_{T1} -минимумы

и очень слабо A_{T_2} -минимумы. Спектры ОДМР, обозначенные в [3, 4] как 1 и 2, связаны, вероятнее всего, с A_{T_1} -минимумами, а очень слабые спектры 3 и 4 — с A_{T_2} -минимумами. Небольшое различие спектров 1 и 2, а также спектров 3 и 4 обусловлено, возможно, нецентральным положением иона Ge^{2+} в решетке КС1. Заметное отличие спектров (1, 2) от спектров (3, 4) вызвано ассоциированной с ионом Ge^{2+} катионной вакансией.

Если эта интерпретация верна, то при возбуждении в С-полосе поглощения при 4,2 К должны наблюдаться те же четыре спектра ОДМР, однако, интенсивность спектров 3 и 4 теперь должна существенно превышать интенсивность спектров 1 и 2. Весьма интересно было бы исследовать спектры ОДМР, связанные с A_{X_1} -минимумами при А-возбуждении и с A_{X_2} -минимумами при С-возбуждении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луцкий Н. Е. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958, 7, 119—139.
2. Зазубович С. Г., Луцкий Н. Е., Луцкий 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., Тона В. // ФТТ, 1985, 27, № 9, 2749—2751.
4. Baranov, P. G., Vetrov, V. A., Romanov, N. G., Tona, V. // Phys. status solidi (b), 1986, 136, № 2, 699—707.
5. Kang, J. G., Ju, S. K., Gill, Y. H., Shim, J. K., Chang, K. J. // Phys. Chem. Sol., 1988, 49, № 7, 813—818.
6. Nagirnyi, V., Soovik, T., Zazubovich, S., Janson, N. // Phys. status solidi (b), 1983, 120, № 1, 117—122.
7. Hizhnyakov, V., Liidya, G., Nagirnyi, V., Soovik, T., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1983, 120, № 1, 105—115.
8. Lushchik, N., Zazubovich, S. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G. Zavt). Tallinn, 1972, 483—504.
9. Fukuda, A. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G. Zavt). Tallinn, 1972, 505—527.
10. Тринклер М. Ф. // Радиационная физика, VI. Рига, 1970, 5—47.
11. Тале А. К. // Радиационная физика. VI. Рига, 1970, 49—92.
12. Nagirnyi, V., Soovik, T., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1984, 126, № 2, 653—658.
13. Зазубович С. Г., Нагирный В. П., Соовик Т. А. // ФТТ, 1985, 27, вып. 3, 700—704.
14. Trinkler, M. F., Zolovkina, I. S. // Phys. status solidi (b), 1977, 79, № 1, 49—59.
15. Hizhnyakov, V., Tehver, I. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G. Zavt). Tallinn, 1972, 607—626.
16. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1978, 86, № 2, 733—739.
17. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S., Soovik, T. // Phys. status solidi (b), 1974, 66, № 2, 727—732.
18. Hizhnyakov, V., Kristoffel, N. // The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems (ed. Yu. E. Perlin, M. Wagner). Elsevier Sci. Publ. B. V., North-Holland, 1984, 383—438.
19. Зазубович С. Г., Нагирный В. П., Соовик Т. А. // Тр. ИФ АН ЭССР, 1986, 58, 181—190.
20. Зазубович С., Нагирный В., Соовик Т. // Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 1987, 36, № 2, 146—157.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/VI 1989

**Ge²⁺v_c⁻-TSENTRITE POLARISEERITUD LUMINESTSENTS
LEELISHALOGENIHDKRISTALLIDES. 1. KCl—Ge**

Esmakordselt on uuritud KCl—Ge kristallides paiknevate Ge²⁺v_c⁻-tsentrite luminesentsi spektraalseid, polarisatsioonilisi ja kineetilisi karakteristikuid temperatuurivahemikus 1,7—400 K. Ge²⁺v_c⁻-tsentrite kiirgusspektrites on leitud kuus kiirgusriba, mis on tingitud üleminekutest katioonvakantsi poolt lõhestatud singletse ja tripletse relakseerunud ergastatud seisundi tetragonaalsetest (*T*) miinimumidest, aga ka tripletse seisundi madalama sümmeetriaga *X*-miinimumidest. Samuti on leitud kiirgusriba, mida seostatakse üleminekutega *B*- või *C_x*-seisundist. On uuritud nende kiirgusribade polarisatsiooniaseme, intensiivsuse ja kustumisaja sõltuvust temperatuurist. On leitud Ge²⁺v_c⁻-tsentrite singletses ja tripletises ergastatud seisundis toimuvate komplitseeritud relaksatsiooni- ja termostimuleeritud protsesside, aga ka Ge²⁺-iooni suhtes toimuva katioonvakantsi ümberorienteerumisprotsessi eksperimentaalseid ilminguid. On määratud Ge²⁺v_c⁻-tsentrite tripletse relakseerunud ergastatud seisundi miinimumide mõningad parameetrid, mis tunnistavad spinorbitaalse interaktsiooni olulist mahasurumist Jahn—Telleri vastasmõju poolt uuritud süsteemis.

Svetlana ZAZUBOVICH, Vitali NAGIRNYI, Tüt SOOVIK, and Abdikajum USAROV

**POLARIZED LUMINESCENCE OF Ge²⁺v_c⁻ CENTRES IN ALKALI HALIDES.
1. KCl—Ge**

For the first time spectral, polarization and kinetic characteristics of luminescence of Ge²⁺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 Ge²⁺ ion. An emission band, supposedly 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 Ge²⁺v_c⁻ centres as well as those of the processes of cation vacancy reorientation around Ge²⁺ ion have been detected. Some parameters of triplet relaxed excited state minima are defined, which testify to an essential suppression of spin-orbit interaction by the Jahn-Teller one in the system investigated.