

УДК 535.37; 548.736

Светлана ЗАЗУБОВИЧ, Виталий НАГИРНЫЙ, Абдикаюм УСАРОВ,  
Нелли ЯАНСОН

## ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ. II. $\text{KBr}-\text{Ge}$

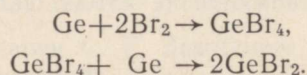
(Представил Ч. Луцик)

### 1. Введение

Центры двухвалентного германия в щелочно-галогидных 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  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KCl}-\text{Ge}$ . В настоящей работе аналогичное исследование проведено для кристалла  $\text{KBr}-\text{Ge}$ .

Кристаллы  $\text{KBr}$ , активированные германием, были впервые синтезированы в Тарту [2]. Некоторые оптические характеристики  $\text{KBr}-\text{Ge}$  при комнатной температуре изучены в [2–5]. Предварительное исследование спектров поглощения и люминесценции  $\text{KBr}-\text{Ge}$  при низких температурах выполнено в [6], а спектров оптически детектируемого магнитного резонанса в [7].

Нами исследовались кристаллы  $\text{KBr}-\text{GeBr}_2$  (с концентрацией германия 0,2% в расплаве), выращенные по методу Стокбаргера в вакууме. Для выращивания кристалла использовалась изготовленная из синтетического кварца тщательно очищенная ампула с припаянным кварцевым краном. В ампулу вместе с кусками зонноочищенного  $\text{KBr}$  был помещен растертый в порошок металлический германий высокой чистоты. После высушивания  $\text{KBr}$  при постоянной откачке ампулы адсорбционным насосом при 100, 200 и 500 °С через кран в ампулу впускался очищенный трехкратной перегонкой, нагретый до 40° С бром. Объем ампулы был рассчитан таким образом, чтобы количество брома в ней при 20° С соответствовало рассчитанному по реакциям синтеза  $\text{GeBr}_2$  количеству



Металлический  $\text{Ge}$  был взят в 5-кратном избытке. После впуска брома кран был закрыт и ампула запаяна. Синтез  $\text{GeBr}_2$  проводился при 240° С 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  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК имеет характерный для «легких» ртутеподобных ионов вид, свидетельствующий о сильном элект-

Таблица 1

Максимумы полос поглощения ( $E_m^*$ ) и излучения ( $E_m^I$ ) и стоксовы потери ( $S$ )  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в  $KBr-Ge$  при 4,2 К

Поглощение		Излучение		S, эВ
Полосы	$E_m^*$ , эВ	Полосы	$E_m^I$ , эВ	
$C_3$	5,20			
$C_2$	5,06	$C_{T2}$	3,33	1,73
$C_1$	4,82	$C_{T1}$	2,95	1,87
$B$	4,37	$B(?)$	2,92	1,45
$A$	4,17	$A_{T2}$	2,435	$\approx 1,74$
		$A_{T1}$	2,335	$\approx 1,84$
		$A_{X1}$	1,665	$\approx 2,51$
		$A_{X2}$	1,565	$\approx 2,61$

Таблица 2

Процессы перераспределения заселенностей разных  $PBC Ge^{2+}v_c^-$ -центров в  $KBr-Ge$

Температура, К	Переход	Энергия активации, эВ
52	$A_{T2} \rightarrow A_{X2}$	0,043
55	$A_{T1} \rightarrow A_{X1}$	0,037
60	$C_{T2} \rightarrow A_{T2}$	0,040
$\approx 120$	$B \rightarrow A_{T2}, A_{X2}$	
$\approx 130$	$A_{T2} \rightarrow A_{X1}, A_{T1}$	0,056
145	$A_{T1} \rightarrow A_{X2}, A_{T2}$	0,155
195	$C_{T1} \rightarrow A_T$	0,230
$\approx 250$	$A_X \rightarrow A_T$	

рон-фононном и слабом спин-орбитальном взаимодействии в нерелаксированном возбужденном состоянии: самая интенсивная  $C$ -полоса расщеплена на три компонента ( $C_1, C_2, C_3$ ),  $A$ -полоса еле заметна, а  $B$ -полоса расположена в два раза ближе к  $A$ -полосе, чем к  $C$ -полосе. Положения максимумов полос поглощения (возбуждения)  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в  $KBr-Ge$  при 4,2 К приведены в табл. 1.

При 4,2 К в спектре излучения  $KBr-Ge$  наблюдаются четыре группы полос: при 3,33 и 2,95 эВ; при 2,92 и, вероятно,  $\approx 1,8$  эВ; при 2,435 и 2,335 эВ; при 1,665 и 1,565 эВ (рис. 1, кривые 1, 1', 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  $Ge^{2+}v_c^-$  одного типа\*.

Две самые коротковолновые полосы излучения возбуждаются только в  $C$ -полосе поглощения, причем излучение 3,33 эВ только в  $C_2$ - и  $C_3$ -компонентах этой полосы (рис. 1, а, кривая 2), а излучение 2,95 эВ преимущественно в  $C_1$ -компоненте (кривая 2'). При 4,2 К полосы излучения 3,33 и 2,95 эВ поляризованы в направлении  $\langle 100 \rangle$  кристалла на 55—60 и на 80% при возбуждении в области  $C_2$ - и  $C_1$ -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  $C_3$ -полосы. Резкое тушение первой полосы наблюдается около 60 К (рис. 2, кривая 1), а тушение второй полосы — около 195 К (кривая 2). Некоторое уменьшение степени поляризации по мере затухания люминесценции (кривые 1', 2') 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  $C_2$ - и  $C_1$ -компонентов синглетного излучения  $Sn^{2+}v_c^-$ -центров в ШГК [9, 10], а также  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в  $KCl-Ge$  [1], что позволяет дать им ту же интерпретацию (см. табл. 1).

\* Кроме того, у исследуемых образцов наблюдается слабое излучение 2,12 эВ, принадлежащее, вероятно всего, германиевым центрам другого типа. Наиболее эффективно оно возбуждается при 4,65 эВ, а также около 4,4 и 4,25 эВ. Проявляются также следы меди (излучение 3,15 эВ) и свинца (излучение 3,4 эВ). Следует отметить, что положения максимумов полос поглощения и излучения, приведенные в табл. 1, несколько отличаются от таковых, полученных в [6].

Видимое излучение  $\text{KBr-Ge}$  возбуждается, в принципе, во всех полосах поглощения  $\text{Ge}^{2+}v_c$ -центров (рис. 1, б), однако, как и в случае  $\text{KCl-Ge}$  [1], процессы релаксации в возбужденном состоянии существенно определяются тем, в какое именно состояние первоначально возбуждена система. При 4,2 К излучение 2,435 эВ доминирует при возбуждении в  $C_3$ ,  $C_2$ - и  $B$ -полосах поглощения и практически не возбуждается в  $A$ -полосе (кривая 2). Излучение 2,335 эВ возбуждается в  $C_1$ - и  $A$ -полосах поглощения и очень слабо — в  $B$ -полосе (кривая 2'). Таким образом, как и в случае  $\text{KCl-Ge}$  [1], в наиболее чистом виде излучение 2,435 эВ можно выделить при возбуждении в  $B$ -полосе поглощения, а излучение 2,335 эВ — в  $A$ -полосе поглощения. При 80 К в  $C_3$ - и  $C_2$ -полосах относительно эффективнее возбуждается излучение 2,435 эВ, а в  $C_1$ -полосе и особенно в  $B$ - и  $A$ -полосах — излучение 2,335 эВ. При температурах выше 250 К в излучении остается только полоса с максимумом около 2,3 эВ.

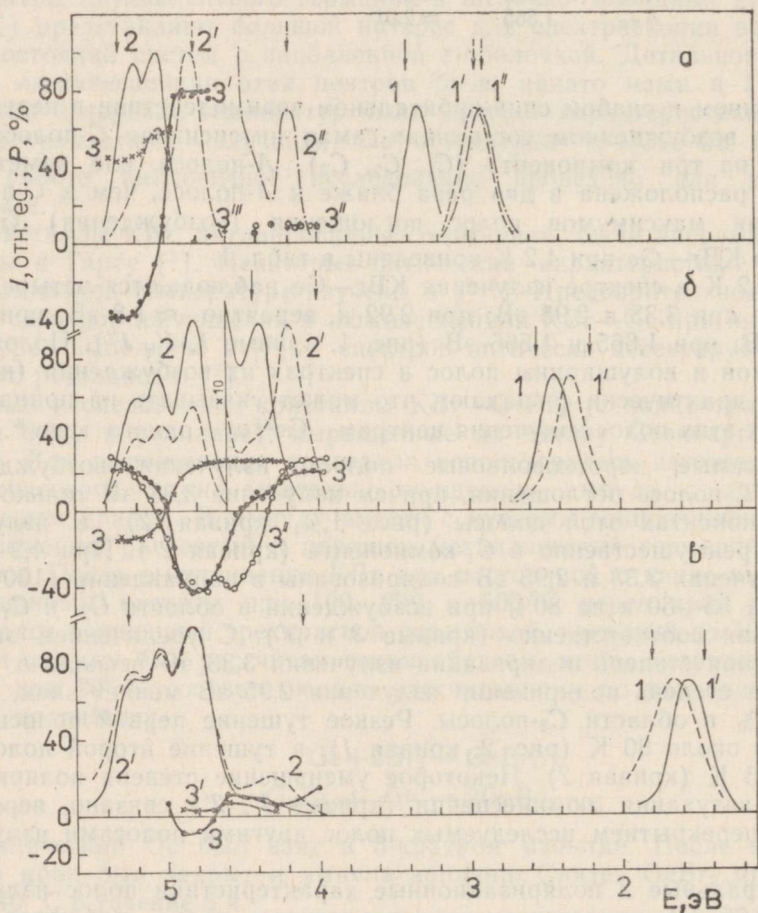


Рис. 1. Спектры излучения (1, 1', 1''), возбуждения (2, 2', 2'') и поляризации (3, 3', 3'', 3''') кристалла  $\text{KBr-Ge}$ , измеренные:

а — при 4,2 К для излучения  $C_{T2}$  (1—3),  $C_{T1}$  (1'—3') и  $B$  (1''—3'' и 3'''); (кривые 3'' и 3''' измерены с использованием фильтров  $436\text{Hg}+\text{CЗС-22}$  при наблюдении «напросвет» для  $\alpha=0^\circ$  (3'') и  $\alpha=45^\circ$  (3''')).

б — для излучения  $A_{T2}$  (1—3) и  $A_{T1}$  (1'—3' 3'') при 4,2 К (1—3, 1'—3') и 80 К (3''); (3 — ф.СС-5+ЖС-16, 3' — ф.ОС-12+СЗС-22, 3'' — ф.ОС-12+СЗС-21).

в — для излучения  $A_{X2}$  (1, 2) и  $A_{X1}$  (1', 2') при 80 К, а также для суммарного  $A_X$ -излучения ((ф. КС-19) при 4,2 К и наблюдении «напросвет» для  $\alpha=0^\circ$  (3) и  $\alpha=45^\circ$  (3')). Стрелками указаны энергии возбуждения и излучения, выделенные при измерении спектров (1, 1', 1'') и (2, 2', 2'') соответственно.

Исследуемые полосы излучения поляризованы в направлении  $\langle 100 \rangle$  кристалла. Поляризационные спектры для излучения 2,435 и 2,335 эВ (рис. 1, б кривые 3 и 3'') имеют вид, характерный для двух компонентов ( $A_2$  и  $A_1$  соответственно)  $A_T$ -излучения анизотропных ртутеподобных центров, обусловленных электронными переходами из тетрагональных ( $T$ ) минимумов триплетного возбужденного состояния: степень поляризации меняет знак в области  $C$ -полосы поглощения и при переходе от  $B$ - к  $A$ -полосе, а поляризационные спектры полос 2,435 и 2,335 эВ в области  $C$ - и  $B$ -полос антибатны (ср., напр., [9, 10]). Это позволяет интерпретировать описываемые полосы излучения как  $A_{T_2}$ - и  $A_{T_1}$ -компоненты  $A_T$ -излучения  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров. Как уже отмечалось, в  $A$ -полосе поглощения  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KBr-Ge}$  и в  $\text{KCl-Ge}$  возбуждается в основном  $A_{T_1}$ -излучение. Однако, в отличие от  $\text{KCl-Ge}$ , положительная степень поляризации  $A_{T_1}$ -излучения  $\text{KBr-Ge}$  во всей области  $A$ -полосы поглощения свидетельствует о том, что по крайней мере до 130 К оптически заселяются преимущественно нерелаксированные

$\frac{i}{\sqrt{2}} (|X_h\rangle - |Z_x\rangle)$ - и  $\frac{i}{\sqrt{2}} (|Z_y\rangle - |Y_z\rangle)$ -состояния. Состояние

$\frac{i}{\sqrt{2}} (|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$  начинает эффективно заселяться при более высоких температурах (подробнее см. раздел 3 и [11]).

Слабое излучение 2,92 эВ (рис. 1, а, кривая 1'') сильно перекрывается  $C_{T_1}$ -излучением  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров (1'), поэтому установить его спектр возбуждения в области  $C$ -полосы поглощения невозможно. Сравнивая спектры синего излучения при возбуждении в  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_3$ -полосах, а также температурные зависимости его интенсивности и степени поляризации, можно заключить, что в  $C_1$ -полосе излучение 2,92 эВ практически не возбуждается, а в  $C_2$ -,  $C_3$ -полосах возбуждается, но слабо. В то же время, поляризованное излучение 2,92 эВ возбуждается в  $B$ - и  $A$ -полосах поглощения  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров, причем спектр возбуждения его (рис. 1, а, кривая 2'') совпадает со спектром возбуждения  $A_{T_1}$ -излучения (см. рис. 1, б, кривая 2'). 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''') ( $\alpha$  — угол между электрическим вектором линейно-поляризованного возбуждающего света  $E_v$  и осью  $C_4$  кристалла). Уменьшение степени поляризации излучения 2,92 эВ при  $\alpha=45^\circ$  в области  $C_1$ -полосы поглощения обусловлено его перекрытием с  $C_{T_1}$ -излучением. Можно предположить, что излучение 2,92 эВ обусловлено переходами из  $B$ -минимумов триплетного релаксированного возбужденного состояния (РВС)  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров, которые могут заселяться в процессе релаксации не только из  $C$ - и  $B$ -, но и из  $A$ -состояния. Не исключено, что и  $B$ -полоса расщеплена на два компонента, однако точно установить это трудно из-за перекрытия слабого  $B$ -излучения с  $C_{T_1}$ - и  $A_{T_2}$ -полосами  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров, а также с излучением  $\text{Cu}^+$ - и  $\text{Pb}^{2+}v_c^-$ -центров (см. \*). Интенсивность этого излучения постепенно уменьшается при повышении температуры от 30 до 90 К, а затем резко падает (рис. 2, а, кривая 3). 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  $\approx 1,8$  эВ требуют дальнейшего более детального исследования.

Положения максимумов и полуширины полос возбуждения красного

излучения (1,665 и 1,565 эВ) и  $A_T$ -излучения практически совпадают в области  $C$ - и  $B$ -полос поглощения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров. В  $A$ -полосе поглощения относительно эффективнее возбуждается излучение 1,665 эВ (рис. 1,  $\nu$ , кривая 2), чем излучение 1,565 эВ (кривая 2'). Поляризационные свойства красного излучения очень специфичны. При наблюдении «напросвет» степень его поляризации не равна нулю ни при  $\alpha=0^\circ$ , ни при  $\alpha=45^\circ$ . В первом случае спектр поляризации знакопеременный. При 4,2 К в области  $C_1$ -полосы поглощения степень поляризации отрицательная (около  $-10\%$ ), а в области  $B$ - и  $A$ -полос — положительная (10—15%) (рис. 1,  $\nu$ , кривая 3). При  $\alpha=45^\circ$  степень поляризации положительная во всей исследованной области спектра и изменяется в пределах 2—7% (кривая 3'). Таким образом, спектральные и поляризационные характеристики излучения 1,665 и 1,565 эВ в общих чертах аналогичны характеристикам  $A_{X1}$ - и  $A_{X2}$ -излучения  $KCl-Ge$ . Как и в случае  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в  $KCl$ , эти полосы обусловлены переходами из  $X$ -минимумов триплетного состояния, однако симметрия их, в отличие от изотропных рутеподобных центров, не является тригональной.

### 3. Температурные зависимости интенсивности и степени поляризации излучения

В диапазоне температур 4,2—400 К при возбуждении в разных полосах поглощения нами исследованы температурные зависимости интенсивностей описанных выше полос излучения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров (рис. 2,  $a$ ,

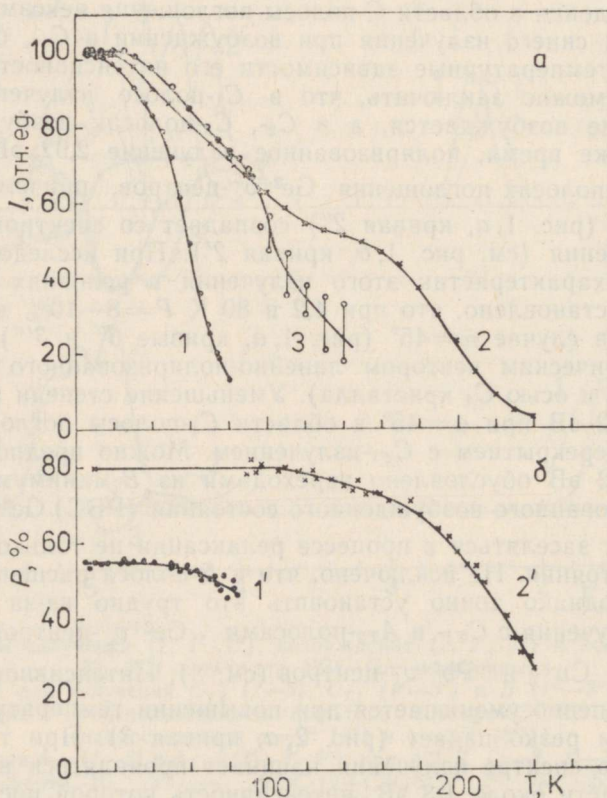


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей ( $a$ ) и степеней поляризации ( $b$ ) для полос излучения  $C_{T2}$  (1, 1'),  $C_{T1}$  (2, 2') и  $B$  (3), измеренные при возбуждении в полосах поглощения  $C_3$  (1),  $C_2$  (1'),  $C_1$  (2, 2') и  $A$  (3) (1' — ф.УФС-2+ЖС-19, 2' — ф.БС-7+УФС-2).

3, а), а также степени поляризации  $C_{T2}$ -,  $C_{T1}$ -,  $B$ -излучения (рис. 2, б) и суммарного ( $A_{T1}+A_{T2}$ )  $A_T$ -излучения (рис. 3, б). Учитывая вид поляризационных спектров для  $A_{T1}$ - и  $A_{T2}$ -компонентов  $A_T$ -излучения (рис. 1, б, кривые 3 и 3''), на основании поляризационных свойств суммарного  $A_T$ -излучения при определенной температуре можно сделать вывод об относительных интенсивностях двух его компонентов ( $A_{T1}$  и  $A_{T2}$ ) при этой температуре, а следовательно, о заселенностях соответствующих минимумов РВС. Детальное исследование температурных зависимостей интенсивностей и степеней поляризации дает важную информацию о процессах, происходящих в возбужденном состоянии исследуемых центров.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при 4,2 К при возбуждении в  $C_2$ - и  $C_3$ -полосах поглощения доминирует  $C_{T2}$ -,  $A_{T2}$ - и  $A_{X2}$ -излучение, в  $C_1$ -полосе —  $C_{T1}$ -,  $A_{T1}$ - и  $A_{X2}$ -излучение, в  $B$ -полосе —  $A_{T2}$ - и  $A_{X2}$ -излучение, а в  $A$ -полосе —  $A_{T1}$ - и  $A_{X1}$ -излучение. Благодаря этому для каждой полосы излучения удастся подобрать такую энергию возбуждения, при которой это излучение выделяется достаточно (хотя

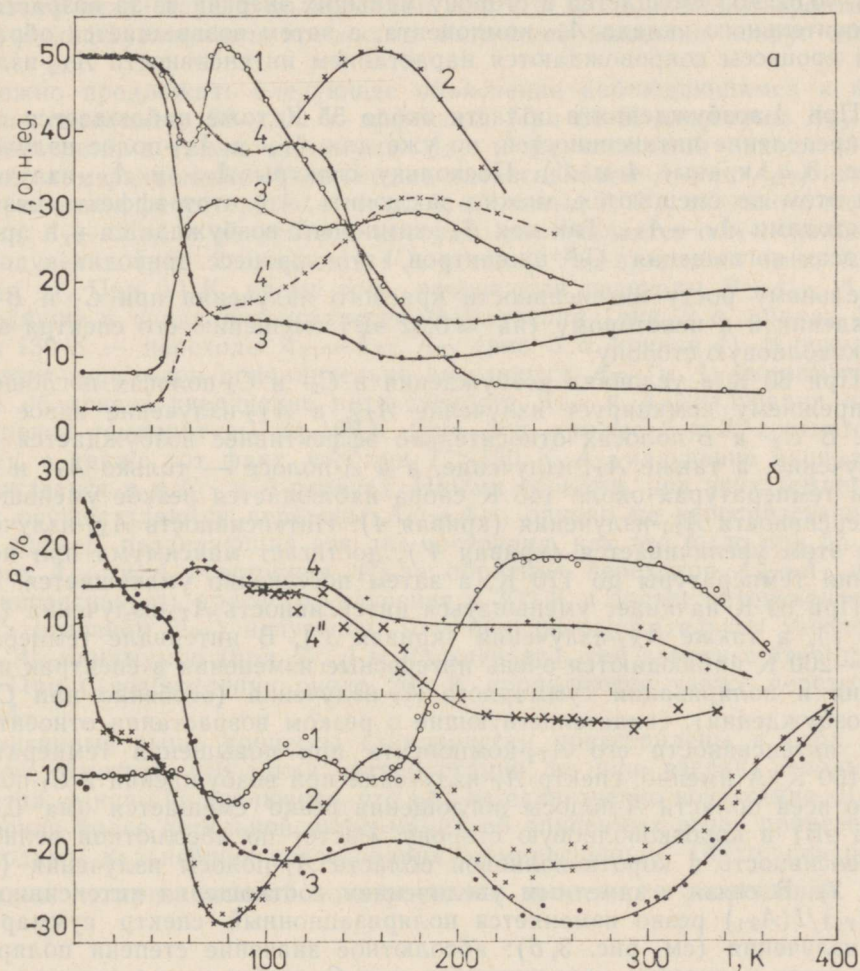


Рис. 3. Температурные зависимости: а) интенсивностей полос излучения  $A_T$  (1—4) и  $A_X$  (3', 4') и б) степеней поляризации суммарного  $A_T$ -излучения (ФЖС-16+СЗС-21) кристалла  $KBr-Ge$ , измеренные при возбуждении в полосах поглощения  $C_3$  (1),  $C_1$  (2),  $B$  (3, 3') и  $A$  (4, 4', 4''); кривая 2 на рис. 3, а измерена для  $A_{T2}$ -излучения ( $E_{изл.}=2,55$  эВ); 4, 4' —  $E_{в.}=4,1$  эВ, 4'' —  $E_{в.}=4,2$  эВ.

и не абсолютно) чисто. Эта энергия возбуждения зависит и от исследуемой области температур.

При температурах около 52 К наблюдается уменьшение интенсивности  $A_{T_2}$ -излучения (рис. 3, *a*, кривая 3), сопровождаемое нарастанием интенсивности  $A_{X_2}$ -излучения (кривая 3'). Особенно резкие изменения наблюдаются при  $C_1$ - и  $B$ -возбуждении. Спектр  $A_T$ -излучения при этом заметно (на 0,04—0,05 эВ) смещается в длинноволновую сторону, так как доминирующим в нем при температурах выше 70 К оказывается  $A_{T_1}$ -компонент. Эти эффекты связаны, очевидно, с термическими переходами  $A_{T_2} \rightarrow A_{X_2}$ , поскольку в этой области температур резко укорачивается и время затухания  $A_{T_2}$ -излучения\*\*.

При  $C_2$ - и  $C_3$ -возбуждении интенсивность  $A_{T_2}$ -излучения тоже уменьшается при 52 К, но гораздо меньше, чем в предыдущем случае (кривая 1). В области температур, где затухает  $C_{T_2}$ -излучение (около 60 К, см. рис. 2, *a*, кривую 1), интенсивность  $A_{T_2}$ -полосы снова резко увеличивается. Этот эффект, несомненно, связан с переходами  $C_{T_2} \rightarrow A_{T_2}$ , поскольку он наблюдается только при  $C_2$ -,  $C_3$ -возбуждении. Максимум  $A_T$ -полосы излучения при повышении температуры до 60 К слегка (на 0,01—0,02 эВ) смещается в сторону меньших энергий из-за возрастания относительного вклада  $A_{T_1}$ -компонента, а затем возвращается обратно. Эти процессы сопровождаются нарастанием интенсивности  $A_{X_2}$ -излучения.

При  $A$ -возбуждении в области около 55 К тоже наблюдается перераспределение интенсивностей, но уже для  $A_{T_1}$ - и  $A_{X_1}$ -полос излучения (рис. 3, *a*, кривые 4 и 4'). Поскольку спектры  $A_{T_1}$ - и  $A_{X_1}$ -излучения при этом не смещаются, можно заключить, что этот эффект связан с переходами  $A_{T_1} \rightarrow A_{X_1}$ . Так как  $A_{T_1}$ -компонент возбуждается и в других полосах поглощения  $Ge^{2+}v_c$ -центров, этот процесс приводит к дополнительному росту интенсивности красного излучения при  $C$ - и  $B$ -возбуждении и к некоторому (на  $\approx 0,02$  эВ) смещению его спектра в коротковолновую сторону.

При 80 К в условиях возбуждения в  $C_2$ - и  $C_3$ -полосах поглощения по-прежнему доминирует излучение  $A_{T_2}$ , а  $A_{X_2}$ -излучение вдвое слабее. В  $C_1$ - и  $B$ -полосах относительно эффективнее возбуждается  $A_{X_2}$ -излучение, а также  $A_{T_1}$ -излучение, а в  $A$ -полосе — только  $A_{T_1}$  и  $A_{X_1}$ . При температурах около 145 К снова наблюдается резкое уменьшение интенсивности  $A_{T_1}$ -излучения (кривая 4). Интенсивность  $A_{X_1}$ -излучения при этом увеличивается (кривая 4'), достигает максимума при повышении температуры до 170 К, а затем постепенно уменьшается.

При 80 К начинает уменьшаться интенсивность  $A_{T_2}$ -излучения (кривая 1), а также  $A_{X_2}$ -излучений (кривая 3'). В интервале температур 100—200 К наблюдаются очень интересные изменения в спектрах излучения и поляризации суммарного  $A_T$ -излучения (особенно при  $C_1$ - и  $A$ -возбуждении), свидетельствующие о резком возрастании относительной интенсивности его  $A_{T_2}$ -компонента при повышении температуры до 160 К. А именно, спектр  $A_T$ -излучения при возбуждении в  $C_1$ -полосе и во всей области  $A$ -полосы поглощения резко смещается (на 0,03—0,05 эВ) в коротковолновую сторону. Растет по абсолютной величине интенсивность в коротковолновой области  $A_T$ -полосы излучения (кривая 2). В связи с заметным увеличением соотношения интенсивностей  $I(A_{T_2})/I(A_{T_1})$  резко изменяется поляризационный спектр суммарного  $A_T$ -излучения (см. рис. 3, *b*): абсолютное значение степени поляризации этого излучения увеличивается при  $C_2$ -возбуждении (кривая 1) и уменьшается при  $C_1$ - (кривая 2),  $B$ - (кривая 3) и  $A$ -возбуждении (кри-

\*\* Авторы искренне признательны Т. Соовику за измерение температурной зависимости времени затухания  $A_{T_2}$ -излучения. Кинетика затухания люминесценции  $Ge^{2+}v_c$ -центров в КВг-Ge будет подробно описана в отдельной работе.

вые 4, 4''). Это говорит о том (ср. с кривой 3 на рис. 1, б), что при этих температурах, в отличие от 80 К, как непосредственно при возбуждении в А-полосе поглощения, так и в процессе релаксации (особенно из  $S_1$ -состояния) резко увеличивается относительная заселенность  $A_{T_2}$ -состояния, которое и излучает. При повышении температуры до 160 К несколько возрастает заселенность также  $A_{X_2}$ -состояния (кривая 3'). При  $T > 170$  К интенсивность  $A_{T_2}$ -излучения уменьшается и в спектре  $A_T$ -излучения при  $T > 200$  К доминирует  $A_{T_1}$ -компонент. Об этом свидетельствует характерный для  $A_{T_1}$ -компонента поляризационный спектр суммарного  $A_T$ -излучения (см. рис. 3, б,  $T = 250$  К). Отрицательная поляризация этого излучения при коротковолновом А-возбуждении (4'') говорит о том, что при этом теперь первоначально заселяется  $\frac{i}{\sqrt{2}}(|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$ -состояние. Интенсивность  $A_{X_2}$ -излучения тоже

уменьшается после 180 К. Уменьшение интенсивности  $A_{X_2}$ , а также  $A_{X_1}$ -излучения при  $T > 180$  К сопровождается возрастанием интенсивности  $A_T$ -излучения (рис. 3, а, кривые 3, 4).

Резкий спад степени поляризации при  $T > 320$  К связан, вероятнее всего, с диффузионными прыжками катионной вакансии вокруг иона  $Ge^{2+}$ .

Можно предложить следующее объяснение наблюдающимся в интервале температур 90—200 К эффектам. При 80 К минимумы  $A_{T_2}$ - и  $A_{X_2}$ -состояний, а также минимумы  $A_{T_1}$ - и  $A_{X_1}$ -состояний находятся в термическом равновесии. Уменьшение интенсивности  $A_{T_2}$  (и  $A_{X_2}$ )-излучения, начинающееся при 80 К (рис. 3, а, кривые 1, 3'), связано с переходами  $A_{T_2} \rightarrow A_{X_1}$ , в результате которых увеличивается интенсивность  $A_{X_1}$ -излучения (рис. 3, а, кривая 4'), а также  $A_{T_1}$ -излучения (рис. 3, а, кривая 4). При 90 К, кроме того, начинаются переходы  $B \rightarrow A_{T_2}$ ,  $A_{X_2}$ , приводящие к спаду интенсивности В-излучения (рис. 2, а, кривая 3), а при 130 К — переходы  $A_{T_1} \rightarrow A_{X_2}$ ,  $A_{T_2}$  (рис. 3, а, кривая 4). В результате этих переходов дополнительно заселяются  $A_{T_2}$ - и  $A_{X_2}$ -минимумы, что и объясняет увеличение интенсивности  $A_{T_2}$ - и  $A_{X_2}$ -излучения при повышении температуры до 160 К (рис. 3, а, кривые 2 и 3' соответственно), а также тот факт, что при  $T > 130$  К  $A_{T_2}$ -излучение начинает возбуждаться и в  $S_1$ - и А-полосах. Иными словами, при этих температурах осуществляются переходы  $A_{T_1} \rightarrow A_{X_1}$ , однако не непосредственно через барьер, разделяющий эти два состояния, как это было при 55 К, а через  $A_{X_2}$ - и  $A_{T_2}$ -состояния. Из-за обратных переходов  $A_X \rightarrow A_T$  падает интенсивность красного излучения к 300 К и растет интенсивность  $A_T$ - (в основном  $A_{T_1}$ ) излучения. Чем больше относительная заселенность  $A_X$ -минимумов (при В-, А-возбуждениях), тем заметнее этот процесс. При С-возбуждении около 200 К проявляются также переходы  $S_{T_1} \rightarrow A_T$ .

Описанные выше процессы схематически представлены в табл. 2. 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  $Ge^{2+}v_c^-$ -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. Луцкич Н. Е. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958, 7, 119—139.
3. Луцкич Ч. Б., Луцкич Н. Е. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1958, 22, № 11, 1351—1355.



4. Луцик Ч. Б., Луцик Н. Е., Шварц К. К. // Тр. ИФА АН ЭССР, 1958, 8, 3—45.
5. Луцик Н. Е. // Мат. VII Совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры). Тарту, 1959, 27—39.
6. Simkin, D. J., Kang, J. G., Belliveau, 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., Topa, V. // Phys. status solidi (b), 1986, 136, № 2, 699—707.
8. Нагурный 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. // Physics of Impurity Centres in Crystals (ed. G. Zavt). Tallinn, 1972, 505—527.
11. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1978, 86, 733—739.

Институт физики  
Академии наук Эстонии

Поэтупила в редакцию  
13/VI 1989

Svetlana ZAZUBOVITS, Vitali NAGIRNOI, Abdikajum USAROV, Nelli JAANSON

### Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-TSENTRITE POLARISEERITUD LUMINESTSENTS LËELISHALOGENIIDKRISTALLIDES. II. KBr—Ge

KBr—Ge kristallides on uuritud Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-tsentrite luminesentsi spektraalseid ja polarisatsioonilisi karakteristikuid temperatuurivahemikus 4,2—400 K ning leitud seitse kiirgusriba. Neist neli on tingitud üleminekutest katioonvakantsi poolt lõhestatud singletse ja tripletse relakseerunud ergastatud seisundi tetragonaalsetest (*T*) miinimumidest. Kaks kiirgusriba on seotud tripletse seisundi *X*-miinimumidega, mille sümmeetria (erinevalt isotroopsetest luminesentsitsentritest) anisotroopsetel Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-tsentritel ei ole trigonaalne. Seitsmendat kiirgusriba seostatakse üleminekutega *B*-seisundist. On uuritud nende kiirgusribade intensiivsuse ja polarisatsiooniastmete sõltuvust temperatuurist ning leitud Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-tsentrite ergastatud seisundis toimuvate komplitseeritud relaksatsiooni ja termostimuleeritud protsesside eksperimentaalseid ilminguid.

Svetlana ZAZUBOVICH, Vitali NAGIRNYI, Abdikajum USAROV and Nelli JAANSON

### POLARIZED LUMINESCENCE OF Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> CENTRES IN ALKALI HALIDES. II. KBr : Ge

Spectral and polarization characteristics of KBr:Ge luminescence have been investigated in the temperature region of 4.2 to 400 K. Seven bands have been found in the emission spectrum of Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> centres. Four of them originate from the Jahn-Teller tetragonal (*T*) minima of singlet and triplet relaxed excited states split by cation vacancy (v<sub>c</sub><sup>-</sup>) associated with Ge<sup>2+</sup> ion. Two bands of red emission are connected with the Jahn-Teller *X* minima also split by v<sub>c</sub><sup>-</sup>, but in contrast to isotropic *s*<sup>2</sup> centres (e.g. Ga<sup>+</sup>) the symmetry of these minima is not trigonal. The seventh band is supposedly assigned to the transitions from *B* excited state. Temperature dependencies of the intensities and polarization degrees of these bands have been studied. Complicated relaxation and thermally stimulated processes in the excited states of Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> centres have been detected.