

УДК 535.37; 548.736

Светлана ЗАЗУБОВИЧ, Виталий НАГИРНЫЙ, Нелли ЯАНСОН

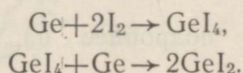
ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ. III.  $\text{KI}-\text{Ge}$ 

(Представил Ч. Луцук)

## 1. Введение

Ранее в диапазоне температур 1,7—400 К нами были изучены характеристики триплетного и синглетного излучения  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KCl}-\text{Ge}$  [1] и в  $\text{KBr}-\text{Ge}$  [2], а также процессы релаксации и термостимулируемые процессы в их возбужденных состояниях. В настоящей работе аналогичное исследование впервые проведено для кристалла  $\text{KI}-\text{Ge}$ .

Монокристалл  $\text{KI}-\text{Ge}$  был выращен по методу Стокбаргера в вакууме в Институте физики Академии наук Эстонии. Соль  $\text{GeI}_2$  была синтезирована с использованием йода марки «ос. ч.» и высокочистого металлического германия, причем количество  $\text{Ge}$  в 5 раз превышало рассчитанное по реакциям синтеза  $\text{GeI}_2$ :



Синтез  $\text{GeI}_2$  проводили при 400 °С в течение 5 ч. Затем  $\text{GeI}_2$  перекладывали в сухом боксе в специальный отросток ампулы для выращивания кристалла и ампулу заполняли кусками зонноочищенного кристалла  $\text{KI}$ . После высушивания  $\text{KI}$  путем прогрева его при 100, 200 и 500 °С при постоянной откачке ампулы адсорбционным насосом соль  $\text{GeI}_2$  сбрасывали из отростка в ампулу и ампулу запаивали.

Методика измерения спектральных и поляризационных характеристик излучения была аналогична описанной в [1, 3].

## 2. Спектральные и поляризационные характеристики излучения

Спектры поглощения и люминесценции  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KI}-\text{Ge}$  качественно подобны детально описанным в [1, 2] спектрам  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KCl}-\text{Ge}$  и  $\text{KBr}-\text{Ge}$ . Положения максимумов полос поглощения (возбуждения)  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$ -центров в  $\text{KI}-\text{Ge}$  при 4,2 К приведены в табл. 1. В излучении  $\text{KI}-\text{Ge}$  при 4,2 К нами обнаружены четыре группы полос с максимумами при 2,60 и 2,36 эВ; 2,20 эВ; 2,05 и 1,74 эВ; 1,27 и 1,15 эВ и полуширинами 0,20—0,25 эВ (рис. 1, кривые 1, 1', 1''). Положения максимумов и полуширины полос в спектрах их возбуждения (кривые 2, 2', 2'') практически совпадают между собой, что может указывать на принадлежность всех этих полос излучения центрам  $\text{Ge}^{2+}v_c^-$  одного типа. Исследуемые полосы излучения поляризованы (см. кривые 3, 3', 3'') в основном в направлениях  $\langle 100 \rangle$  кристалла: при наблюдении в направлении возбуждающего луча (напросвет)  $P(\alpha=0^\circ) \gg P(\alpha=45^\circ)$  (ср. с [1, 2]).

Таблица 1

Положения полос поглощения и излучения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KI—Ge при 4,2 К

Поглощение (возбуждение)		Излучение	
Полосы	Максимум, эВ	Полосы	Максимум, эВ
$C_3$	~ 4,35		
$C_2$	4,20	$C_{T2}$	2,60
$C_1$	4,09	$C_{T1}$	2,36
$B$	3,75	$B$	2,20
$A$	3,61	$A_{T2}$	2,05
		$A_{T1}$	1,74
		$A_{X2}$	1,15
		$A_{X1}$	1,27

Таблица 2

Термостимулированные переходы между разными возбужденными состояниями  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KI—Ge

Переход	Температура, К	$E_a$ , эВ
$C_{T1} \rightarrow A_{T1}$	40	0,034
$C_{T2} \rightarrow A_{T2}$	50	0,05
$B \rightarrow A_{X2}$	22	0,014
$A_{T1} \rightarrow A_{X2}$	115	0,15
$A_{T2} \rightarrow A_{X1}$	160—180	0,17
$A_{X2} \rightarrow A_T$	200	—

На основе анализа спектральных и поляризационных характеристик излучения KI—Ge и сопоставления их с соответствующими характеристиками  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KCl—Ge и KBr—Ge в табл. 1 дана предположительная интерпретация исследуемых полос излучения. Дополнительную информацию об их природе мы надеемся получить в результате запланированного нами детального исследования люминесценции  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KI—Ge методами поляризационной спектроскопии временного разрешения.

Остановимся несколько подробнее на некоторых особенностях  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KI—Ge.

1. При возбуждении в  $C$ -полосе поглощения доминирующими в спектре излучения при 4,2 К являются две  $C$ -полосы (рис. 1,  $a$ , кривые 1, 1'). Наличие интенсивного синглетного излучения существенно для возможных практических применений исследуемых систем в качестве активных элементов лазеров (см. [4]). В  $C_1$ -компоненте  $C$ -полосы поглощения относительно эффективнее возбуждается поляризованное на 70—75%  $C_{T1}$ -излучение (см. кривые 2', 3'), а в  $C_3$ ,  $C_2$ -компонентах — поляризованное на 55%  $C_{T2}$ -излучение (см. кривые 2, 3). К 60—80 К это излучение затухает, однако степень поляризации его не изменяется (рис. 2, кривые 1 и 2).

2. Излучение 2,2 эВ (рис. 1,  $a$ , кривая 1''), обозначенное в табл. 1 как  $B$ -излучение, возбуждается при 4,2 К в  $C_3$ ,  $C_1$ - и  $B$ -полосах поглощения (кривая 2''), причем при  $B$ -возбуждении его интенсивность сравнима с интенсивностью  $A_{T1}$ -излучения\*. При возбуждении в  $C_3$ -полосе его поляризация отрицательная (—40%), а в  $C_1$ - и  $B$ -полосах — положительная (кривая 3''). При  $B$ -возбуждении она составляет 45%. Точное значение степени поляризации при возбуждении в области  $C_1$ -полосы поглощения невозможно определить из-за перекрытия  $B$ - и  $C_{T1}$ -полос излучения.

\* На длинноволновом спаде  $A$ -полосы поглощения возбуждается излучение 2,25 эВ. Это же излучение появляется при возбуждении в  $A$ -полосе поглощения при  $T > 80$  К. Его интенсивность достигает максимума к 160 К, а начиная с 250 К — уменьшается. Спектр возбуждения его в области  $A$ -полосы поглощения совпадает со спектром возбуждения  $A_{T1}$ -излучения. При 80—160 К это излучение поляризовано на 15—18%, а к 200 К степень поляризации его уменьшается до нуля. Возможно, излучение 2,25 эВ — это второй компонент расщепленной  $B$ -полосы излучения. Интенсивность его при 120—130 К сравнима с интенсивностями  $A_{T1}$ - и  $A_{X2}$ -полос излучения; тем не менее, не исключено, что оно не принадлежит исследуемым  $Ge^{2+}v_c^-$ -центрам.

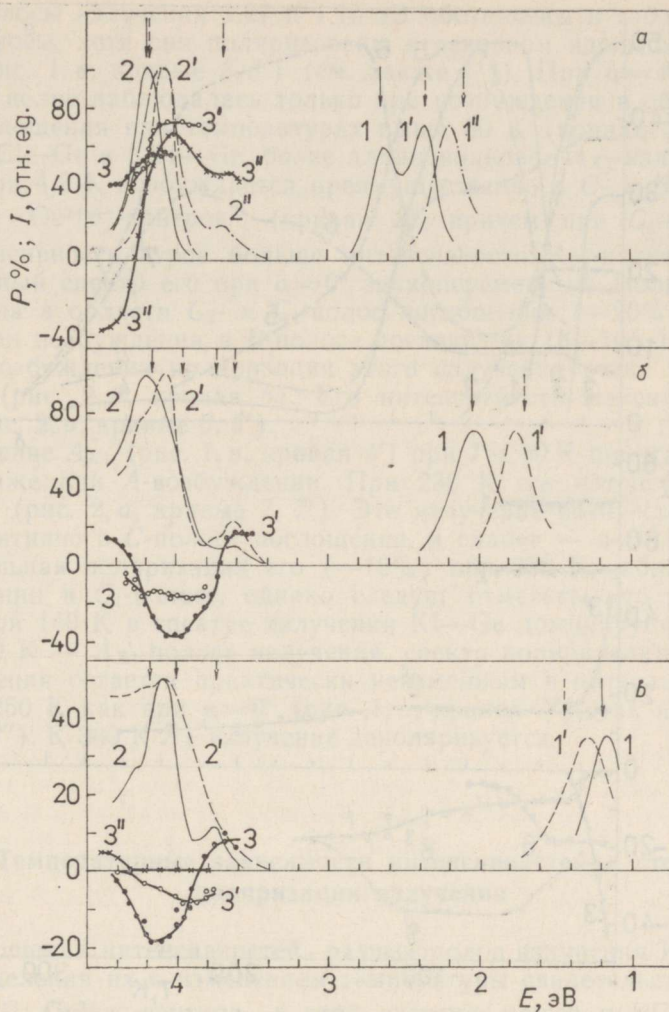


Рис. 1. Спектры излучения ( $I, I', I''$ ), возбуждения ( $2, 2', 2''$ ) и поляризации ( $3, 3', 3''$ ), измеренные для следующих полос излучения: а —  $C_{T2}$  ( $I-3$ ),  $C_{T1}$  ( $I'-3'$ ) и  $B$  ( $I''-3''$ ) при 4,2 К; б —  $A_{T1}$  ( $I'-3'$ ) при 4,2 К и  $A_{T2}$  ( $I-3$ ) при 160 К; в —  $A_{X2}$  ( $I-3$ ) при 4,2 К,  $A_{X1}$  ( $I'-3'$ ) при 230 К и суммарного  $A_X$  ( $3', 3''$ ) при 80–250 К. Стрелками указаны энергии возбуждения и излучения, использованные при измерении соответствующих спектров.

Хотя спектры возбуждения и поляризации излучения 2,2 эВ подобны наблюдавшимся ранее для  $A_{T2}$ -излучения анизотропных центров (см., напр., [5]), по-видимому, это все же не  $A_{T2}$ -излучение по следующим причинам: его максимум слишком сильно (на  $\approx 0,45$  эВ) смещен относительно максимума  $A_{T1}$ -излучения; в отличие от  $A_{T1}$ -излучения, которое поляризовано даже при комнатной температуре, излучение 2,2 эВ полностью деполаризуется уже к 25 К (рис. 2, б, кривые 3, 3'), хотя интенсивность его, а также и всех других полос излучения до 15 К практически не изменяется (рис. 2, а).

3. Вид поляризационных спектров излучения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в KI—Ge свидетельствует о том, что  $A_{T1}$ -излучение связано с переходами из нижайших Z-минимумов триплетного релаксированного возбужденного состояния (РВС), а при возбуждении во всей области A-полосы поглощения первоначально оптически заселяются нерелаксированные

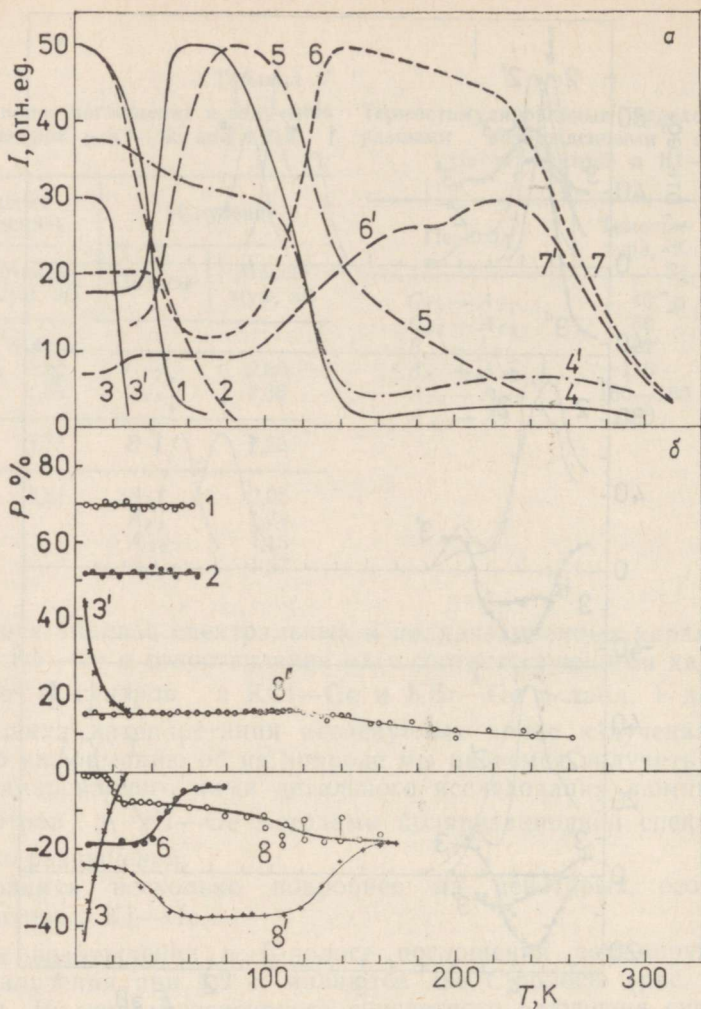


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей (а) и степеней поляризации (б), измеренные для следующих полос излучения:  $C_{T1}$  (1),  $C_{T2}$  (2),  $B$  (3, 3'),  $A_{T1}$  (4, 4'),  $A_{T2}$  (5),  $A_{X2}$  (6, 6'),  $A_{X1}$  (7, 7') и для суммарного ( $A_{T1}+A_{T2}$ )  $A_T$ -излучения (8—8'') при возбуждении в области полос поглощения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров  $C_1$  (1, 4, 5, 6'—8'),  $C_2$  (2, 4—8),  $C_3$  (3),  $B$  (3', 4', 6') и  $A$  (4', 8'').

триплетные состояния  $\frac{i}{\sqrt{2}} (|X_z\rangle - |Z_x\rangle)$  и  $\frac{i}{\sqrt{2}} (|Z_y\rangle - |Y_z\rangle)$  (подробнее см. [6]).  $A_{T1}$ -полоса является доминирующей в спектре излучения только при  $A$ -возбуждении.

4. Полоса излучения 2,05 эВ (рис. 1, б, кривая 1) обозначена в табл. 1 как  $A_{T2}$ -излучение. Наиболее хорошо оно возбуждается в области  $C_2$ -полосы поглощения (при этом его интенсивность при 4,2 К в 2—4 раза меньше, чем у  $A_{T1}$ -излучения), слабее — в области  $C_1$ -полосы и гораздо слабее — в области  $B$ - и  $A$ -полос (кривая 2). Поляризация этого излучения во всей области  $C$ -полосы поглощения отрицательная (кривая 3), что отчасти связано с его перекрытием с  $A_{T1}$ -излучением. Наиболее чисто излучение 2,05 эВ можно выделить при 160 К, когда перекрывающиеся с ним полосы потушены (рис. 2, а, кривая 5), поэтому приведенные на рис. 1, б спектры 1—3 измерены именно при этой температуре. Природа этого излучения требует дальнейших исследований.

5. Полосы излучения 1,27 и 1,15 эВ обозначены в табл. 1 как  $A_{X1}$ - и  $A_{X2}$ -полосы, хотя они поляризованы в основном вдоль осей  $C_4$  кристалла (рис. 1, *в*, кривые 3, 3') (см. также [1]). При  $\alpha=45^\circ$  поляризация этих полос наблюдалась только при возбуждении в области  $C_3$ -полосы поглощения при температурах выше 80 К (кривая 3''). Как и в случае  $KCl-Ge$  и  $KBr-Ge$ , более длинноволновое  $A_{X2}$ -излучение (кривая 1) при 4,2 К возбуждается преимущественно в  $C$ - и  $B$ -полосах поглощения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров (кривая 2), причем при  $C_1$ -возбуждении его интенсивность втрое больше интенсивности  $A_{T1}$ -излучения. Поляризационный спектр его при  $\alpha=0^\circ$  знакопеременный. Поляризация отрицательна в области  $C_2$ - и  $C_1$ -полос поглощения ( $-20\%$ ) и положительна при возбуждении в  $B$ -полосе поглощения (8—10%) (кривая 3). При  $C_2$ -возбуждении поляризация этого излучения резко уменьшается к 65 К (рис. 2, *б*, кривая 6). Его интенсивность максимальная при 140 К (рис. 2, *а*, кривые 6, 6').

Излучение  $A_{X1}$  (рис. 1, *в*, кривая 1') при  $T < 80$  К практически отсутствует даже при  $A$ -возбуждении. При 230 К его интенсивность максимальна (рис. 2, *а*, кривые 7, 7'). Это излучение возбуждается наиболее эффективно в  $C$ -полосе поглощения, и слабее — в  $B$ - и  $A$ -полосах. Максимальная поляризация его ( $-10\%$ ) при 230 К наблюдается при возбуждении в  $C_1$ -полосе, однако следует отметить, что несмотря на то, что при 140 К в спектре излучения  $KI-Ge$  доминирует  $A_{X2}$ -полоса, а при 230 К —  $A_{X1}$ -полоса излучения, спектр поляризации суммарного  $A_X$ -излучения остается практически неизменным в интервале температур 80—250 К как при  $\alpha=0^\circ$  (рис. 1, *в*, кривая 3'), так и при  $\alpha=45^\circ$  (кривая 3''). К 300 К  $A_X$ -излучение деполаризуется.

### 3. Температурные зависимости интенсивностей и степеней поляризации излучения

Соотношения интенсивностей разных полос излучения  $KI-Ge$  и перераспределения их с изменением температуры свидетельствуют о том, что в РВС  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в этой системе, как и в  $KCl-Ge$  [1] и  $KBr-Ge$  [2], осуществляются весьма сложные и интересные релаксационные и термостимулированные процессы (см. рис. 2, *а* и табл. 2). В частности, при возбуждении в  $C$ -полосе поглощения спад интенсивности  $C_{T1}$ -излучения около 40 К (кривая 1) сопровождается ростом интенсивности  $A_{T1}$ -полосы (кривая 4), а спад интенсивности  $C_{T2}$ -излучения около 50 К (кривая 2) — ростом интенсивности  $A_{T2}$ -полосы (кривая 5). О том, что эти эффекты связаны с переходами  $C_{T1} \rightarrow A_{T1}$  и  $C_{T2} \rightarrow A_{T2}$ , говорит тот факт, что при  $B$ - и  $A$ -возбуждениях, когда  $C$ -состояние не заселяется, они не наблюдаются, и в этой области температур интенсивность  $A_{T1}$ -излучения даже несколько уменьшается (кривая 4'). Спектр  $A_T$ -излучения смещается при этом приблизительно на 0,05 эВ в сторону больших энергий.

Затухание  $B$ -излучения около 22 К (рис. 2, *а*, кривые 3, 3') сопровождается нарастанием интенсивности  $A_{X2}$ -излучения (кривая 6'). Это связано с переходами  $B \rightarrow A_{X2}$ , поскольку при возбуждении в  $C_2$ -полосе поглощения, когда  $B$ -излучение отсутствует, интенсивность  $A_{X2}$ -излучения в этой области температур постоянна (кривая 6).

При возбуждении в  $C_3$ ,  $C_2$ -полосах поглощения интенсивность  $A_{X2}$ -излучения около 47 К уменьшается (кривая 6). Как уже отмечалось, интенсивности  $A_{T2}$ - и  $A_{T1}$ -полос излучения растут в этой же области температур. Это, однако, не связано с термическими переходами  $A_{X2} \rightarrow A_{T2}$ ,  $A_{T1}$ , поскольку интенсивности  $A_{T2}$ - и  $A_{T1}$ -полос увеличива-

ются и при  $C_1$ -возбуждении, когда интенсивность  $A_{X_2}$ -излучения в этой области температур практически постоянна (кривая  $6'$ ). Возможно, при  $C_3$ - и  $C_2$ -возбуждении осуществляются безызлучательные переходы из нерелаксированного  $A_{X_2}$ -состояния в основное состояние, или релаксация из  $C_3$ - $C_2$ -состояний при этих температурах происходит преимущественно не в  $A_{X_2}$ , а в  $A_{T_1}$ - или  $A_{T_2}$ -минимумы триплетного РВС.

При  $T > 80$  К поведение оставшихся к этой температуре полос излучения при всех возбуждениях одинаковое. Спад интенсивности  $A_{T_1}$ -излучения около 115 К (рис. 2, а, кривые 4, 4') сопровождается нарастанием интенсивности в основном  $A_{X_2}$ -излучения, которая достигает максимума к 140—160 К (кривые 6, 6'). Спектр красного излучения с повышением температуры постепенно смещается в сторону больших энергий из-за возникновения  $A_{X_1}$ -излучения. Интенсивность его растет, вероятнее всего, из-за переходов  $A_{T_2} \rightarrow A_{X_1}^{**}$ , достигает максимума к 230 К, а затем уменьшается (кривые 7, 7'). Следует отметить, что «перекрестные» переходы ( $A_{T_1} \rightarrow A_{X_2}$ ,  $A_{T_2} \rightarrow A_{X_1}$ ) наблюдались и для  $KCl-Ge$  [1] и  $KBr-Ge$  [2]. Однако в отличие от этих систем в  $KI-Ge$  отсутствуют проявления «прямых» термических переходов  $A_{T_1} \rightarrow A_{X_1}$  и  $A_{T_2} \rightarrow A_{X_2}$ .

Увеличение интенсивности  $A_T$ -излучения (в основном его  $A_{T_1}$ -компонента) (кривые 4, 4') при  $T > 160$  К, возможно, вызвано обратными переходами  $A_{X_2} \rightarrow A_T$ . К 350 К излучение  $KI-Ge$  практически потухло.

Судя по поляризации суммарного  $A_T$ -излучения (рис. 2, б, кривые 8, 8', 8''), доминирующим в нем является  $A_{T_1}$ -компонент. Изменение поляризации  $A_T$ -излучения в области около 22 К (кривая 8) связано с затуханием перекрывающегося с ним  $B$ -излучения, а в области около 40 К (кривая 8') —  $C_{T_1}$ -излучения. По мере увеличения относительной интенсивности  $A_{T_2}$ -компонента в суммарном  $A_T$ -излучении в результате более резкого затухания  $A_{T_1}$ -компонента к 140—160 К абсолютное значение отрицательной степени поляризации при  $C_3$ ,  $C_2$ -возбуждении увеличивается (кривая 8), а при  $C_1$ -возбуждении — уменьшается (кривая 8'), поскольку поляризация  $A_{T_2}$ -излучения при  $C_3$ ,  $C_2$ -возбуждении отрицательная, а при  $C_1$ -возбуждении — положительная (см. [5]). При  $T > 160$  К ход  $P(T)$  существенно искажен из-за перекрытия спектров  $A_T$ - и  $A_X$ -излучений. Кривая 8'' искажена, кроме того, из-за перекрытия  $A_T$ -излучения и излучения 2,25 эВ, поляризация которого к 200 К пропадает.

Таким образом, проведенное в [1, 2] и в настоящей работе исследование характеристик люминесценции  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК продемонстрировало исключительную сложность и разнообразие излучательных и безызлучательных процессов, происходящих в этих системах. В дальнейшем мы планируем провести детальное изучение кинетических характеристик для всех полос излучения  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК, а также поляризационных характеристик отдельных компонентов затухания люминесценции в широком интервале температур (от  $10^{-1}$  К) и с использованием магнитных и электрических полей. Большой интерес представляет также более детальное исследование триплетного РВС  $Ge^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК методом ОДМР.

\* Более пологая стадия на кривой 5 (при  $T > 140$  К), вероятно, соответствует истинному затуханию  $A_{T_2}$ -излучения, а резкий спад его интенсивности от 90 до 140 К связан с перекрытием  $A_{T_2}$ -излучения с  $A_{T_1}$ -излучением. По мере затухания  $A_{T_2}$ -излучения нарастает и интенсивность полосы 2,25 эВ.

1. Зазубович С., Нагирный В., Соовик Т., Усаров А. // Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1990, 39, № 1.
2. Зазубович С., Нагирный В., Соовик Т., Усаров А., Янсон Н. // Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1990, 39, № 2, 118—126.
3. Нагирный В. П. // Тр. ИФ АН ЭССР, 1984, 55, 198—216.
4. Schmitt, K. // Appl. Phys., 1985, A38, 61—65.
5. Lushchik, N., Zazubovich, S. // Physics of Impurity Centres in Crystals (Ed. G. Zavt). Tallinn, 1972, 483—504.
6. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S. // Phys. status solidi (b), 1978, 86, 733—739.

Институт физики  
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию  
4/VII 1989

Svetlana ZAZUBOVITS Vitali NAGIRNOI, Nelli JAANSON

**Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-TSENTRITE POLARISEERITUD LUMINESTSENTS  
LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES  
III. KI—Ge**

On uuritud KI—Ge luminestsentsi spektraalseid ja polarisatsioonilisi karakteristikuid temperatuurivahemikus 4,2—350 K ning leitud kuus kiirgusriba, mis on tingitud üleminekutest katioonvakantsi poolt lõhestatud Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-tsentrite singletse ja tripletse relakseerunud ergastatud seisundi Jahni-Telleri miinimumidest. Samuti on leitud kiirgusriba, mis on seotud üleminekutega B-seisundist. On uuritud kiirgusribade intensiivsuste ja polarisatsiooniastmete sõltuvust temperatuurist. On toonitatud Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup>-tsentrite ergastatud seisundis toimivate komplitseeritud relaksatsiooni- ja termostimuleeritud protsesside sarnasust KI—Ge kristallides ja autorite poolt varem uuritud KCl—Ge ja KBr—Ge kristallides.

Svetlana ZAZUBOVICH, Vitali NAGIRNYI and Nelli JAANSON

**POLARIZED LUMINESCENCE OF Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> CENTRES IN ALKALI HALIDES.  
III. KI:Ge**

Spectral and polarization characteristics of KI:Ge luminescence have been investigated in the temperature region of 4.2 to 350 K. Six emission bands have been found that originate from the Jahn-Teller minima of singlet ( $C_T$ ) and triplet ( $A_T, A_X$ ) relaxed excited states of Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> centres, split by the interaction with the cation vacancy near Ge<sup>2+</sup> ion. An emission caused by the transitions from B state has also been found. The intensities and polarization degrees of these bands as dependent on temperature have been studied. It has been found that the relaxation and thermo-stimulated processes in the excited states of Ge<sup>2+</sup>v<sub>c</sub><sup>-</sup> centres in KI:Ge are similar to those in KCl:Ge and KBr:Ge crystals recently investigated by the authors.