

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.3.08>

УДК 535.37:548.736

В. ПЛЕХАНОВ, Е. МИХАЙЛОВСКАЯ, М. КОСТЫШИН, В. ШАРЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАСНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $PbVg_2$

Исследованы спектры красного свечения слоев и кристаллов $PbVg_2$ и их спектры возбуждения при различных температурах. Высказано предположение об единой природе красного свечения в слоях и кристаллах, которое приписано ионам свинца Pb^+ .

Облучение бромистого свинца ультрафиолетовой радиацией при комнатной температуре приводит к его фотохимическим изменениям [1]. Облучение охлажденных образцов $PbVg_2$ значительно уменьшает скорость фотохимического разложения и при температурах около $200^\circ K$ вызывает разгорание фотолюминесценции. Спектр излучения кристаллов $PbVg_2$ при $4,2^\circ K$ состоит из трех полос, одна из которых расположена в синей части спектра. По мнению авторов [2,3], подробно исследовавших эту полосу собственного свечения, она обусловлена излучательной рекомбинацией катионных экситонов. Двум другим полосам люминесценции, расположенным в ультрафиолетовой и красной областях спектра соответственно, приписывается примесное происхождение [4,5]. При температурах выше $78^\circ K$ спектр фотолюминесценции кристаллов $PbVg_2$ состоит преимущественно из одной красной полосы свечения. Настоящая работа посвящена исследованию красной люминесценции слоев и кристаллов $PbVg_2$ в области температур $90-200^\circ K$.

Методика и объекты исследования

Слой $PbVg_2$ получались возгонкой в вакууме химически чистого порошка $PbVg_2$ на кварцевые подложки. Монокристаллы $PbVg_2$ выращены методом Стокбаргера—Бриджмена из расплава. Спектры свечения, возбуждаемые лампой ДРШ-250 с фильтрами УФС-2, исследовались на призмном спектрографе ИСП-53.

Приемником излучения служил ФЭУ-51, сигнал с которого через усилитель постоянного тока регистрировался потенциометром ЭПП-09МЗ. Спектры возбуждения измерялись с помощью монохроматора ЗМР-3 и приводились к одинаковому числу квантов в пучке возбуждающего света (лампа ДКСШ-1000). Для устранения влияния рассеянного света использовались фильтры УФС-2 и ОС-11. В спектрах излучения учтены чувствительность фотоприемника и дисперсия спектрографа.

Результаты измерений

Спектры свечения $PbVg_2$. Спектры люминесценции (а) и возбуждения (б) слоев $PbVg_2$, измеренные при разных температурах, изображены на рис. 1. Спектр люминесценции при $180^\circ K$ характеризуется

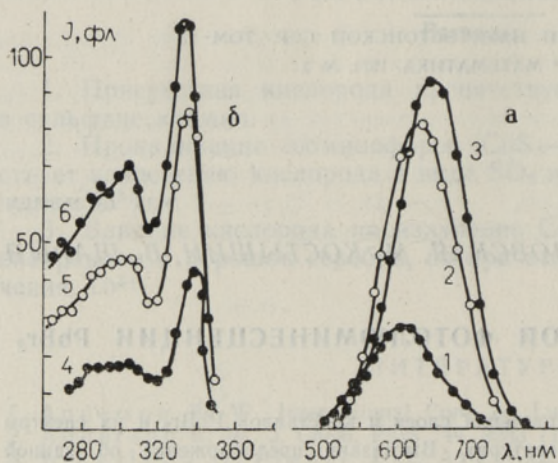


Рис. 1. Спектр излучения (а) слоев PbBr_2 при 180, 145 и 100°K (кривые 1, 2, 3) и спектр возбуждения (б) слоев PbBr_2 при 143, 106, 90°K (кривые 4, 5, 6).

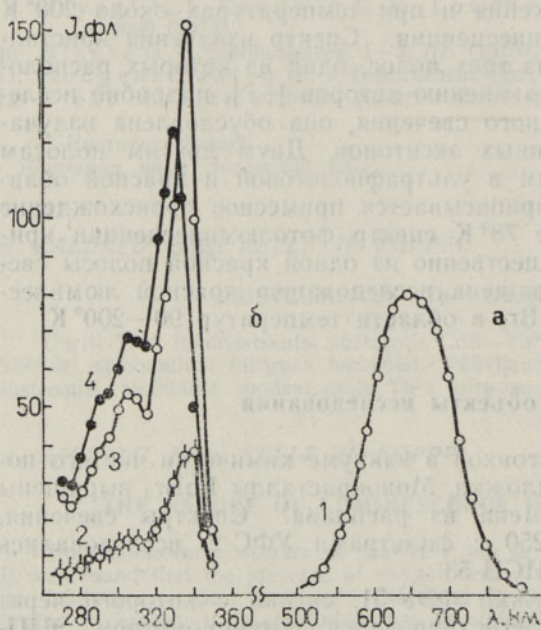


Рис. 2. Спектр излучения (а) кристаллов PbBr_2 при 100°K (кривая 1) и спектр возбуждения (б) кристаллов PbBr_2 при 122, 106 и 90°K (кривые 2, 3, 4).

широкой полосой, захватывающей область 500—800 нм с максимумом при 605 нм (кривая 1). Охлаждение слоев до 100°K сопровождается возрастанием интенсивности свечения в максимуме полосы, а также значительным смещением спектра в сторону больших длин волн (кривые 2, 3).

Исследования спектров возбуждения красной люминесценции показали, что максимальная эффективность возбуждения слоев PbBr_2 достигается в области длинноволнового спада экситонной полосы поглощения (кривая 4). При понижении температуры от 143 до 90°K интенсивность люминесценции, возбуждаемой в области экситонного поглощения, возрастает более чем втрое (кривые 5, 6). Выход свечения под действием света, соответствующего межзонному поглощению, при понижении температуры также возрастает, но остается по-прежнему ниже выхода свечения при возбуждении из области экситонного поглощения.

Спектры люминесценции (а) и возбуждения (б) кристаллов PbBr_2 приведены на рис. 2. Исследования, проведенные в одинаковых условиях со слоями, показали, что в отличие от слоев кристаллы PbBr_2 начинают люминесцировать при более низких температурах. Свечение

кристаллов и слоев характеризуется одинаковым составом излучения в области 500—800 нм (см. кривые 3 на рис. 1, а и 1 на рис. 2, а). Наибольшая эффективность возбуждения кристаллов PbBr_2 также достигается в области экситонного поглощения. Понижение температуры от 150 до 106°K усиливает экситонный механизм возбуждения красной люминесценции (кривые 2, 3). При этом максимум в спектре возбуждения смещается в коротковолновую часть спектра. Большая темпера-

турная чувствительность максимума возбуждения обусловлена, по-видимому, его экситонной природой. Охлаждение кристаллов до температур ниже $106^\circ K$ приводит к некоторому уменьшению интенсивности люминесценции при возбуждении из области длинноволнового края экс-

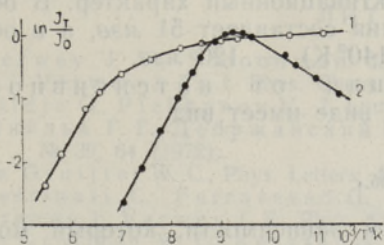


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности красной люминесценции слоев (1) и кристаллов (2) $PbVg_2$ при возбуждении светом длиной волны 340 нм .

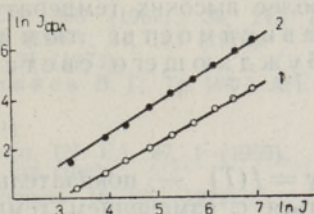


Рис. 4. Зависимость красной люминесценции слоев (1) и кристаллов (2) $PbVg_2$ от интенсивности возбуждающего света ($\lambda_{\text{возб.}} = 340 \text{ нм}$, нижнее значение интенсивности возбуждающего света $I_0 = 7 \cdot 10^{13} \text{ квант/сек}$).

тонной полосы поглощения, в то время как в области межзонного поглощения с понижением температуры интенсивность люминесценции продолжает расти (кривая 4). Аналогичное перераспределение эффективности возбуждения люминесценции нам удавалось наблюдать и в спектрах свечения слоев $PbVg_2$ на некоторых образцах при понижении температуры до $90^\circ K$.

Температурное тушение люминесценции. С увеличением температуры интенсивность свечения $PbVg_2$ уменьшается — происходит так наз. температурное тушение. В работах [3, 5] показано, что температурное поведение эффективности примесных полос люминесценции галогенидов свинца хорошо описывается моделью Мотта и Зейтца

$$\eta = \frac{I(T)}{I_0} = \left[1 + A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где E — энергия активации безызлучательных переходов. При достаточно высоких температурах, когда квантовый выход люминесценции мал,

$$A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \gg 1$$

и

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2)$$

Зависимость $\frac{I(T)}{I_0}$ от обратной температуры и интегральное тушение красной люминесценции слоев (1) и кристаллов (2) $PbVg_2$ показаны на рис. 3. Как видно, тангенс угла наклона этих прямых к оси обратных температур, умноженный на величину постоянной Больцмана, дает энергию активации тушения. Интенсивность люминесценции слоев $PbVg_2$ в области $90-150^\circ K$ зависит от температуры слабо, а при температурах $150-200^\circ K$ — более сильно и характеризуется на этом

участке тепловой энергией тушения, равной 136 мэв. Как уже отмечалось, температурное тушение люминесценции кристаллов $PbVg_2$ происходит при более низких температурах ($\sim 140^\circ K$) по сравнению со слоями ($200^\circ K$). Для кристаллов рост интенсивности свечения наблюдается в области температур от 90 до $106^\circ K$, выше $115^\circ K$ красное свечение тушится. Оба процесса носят активационный характер. В области низких температур энергия тушения составляет 51 мэв, а в области более высоких температур ($115\text{--}140^\circ K$) — 120 мэв.

Зависимость люминесценции от интенсивности возбуждающего света в общем виде имеет вид

$$I_{\text{фл}} = cI_{\text{возб.}}^\gamma,$$

где $\gamma = f(T)$ — показатель степенной зависимости, который может меняться с изменением температуры. Как показали наши исследования, для красной люминесценции слоев и кристаллов $PbVg_2$, стационарно возбуждаемой светом с $\lambda = 340 \text{ нм}$, при $100^\circ K$ $\gamma = 1$ (рис. 4).

Обсуждение результатов

Исследования спектров красного свечения слоев и кристаллов $PbVg_2$ показывают, что это свечение эффективнее всего возбуждается светом, соответствующим области экситонного поглощения $PbVg_2$. Возбуждающее излучение в этом случае поглощается в тонком приповерхностном слое с большим количеством дефектов, которые, по-видимому, эффективно захватывают энергию аннигилированных экситонов. При экситонном возбуждении красное свечение в слоях $PbVg_2$ характеризуется большей энергией активации теплового тушения (136 мэв) по сравнению с кристаллами (120 мэв). Различие в энергиях активации может быть обусловлено большей степенью дефектности слоя. По-видимому, этим объясняется и разгорание красной люминесценции в слоях $PbVg_2$ при более высоких по сравнению с кристаллами температурах.

При температурах ниже $106^\circ K$ в спектрах возбуждения кристаллов эффективность высвечивания под действием радиации из области экситонного поглощения уменьшается и одновременно увеличивается эффективность межзонного поглощения. Возможная при этом смена механизма свечения может обуславливаться «замораживанием» экситонов в решетке $PbVg_2$. Исследования люминесценции $PbVg_2$ в зависимости от длины волны возбуждающего света и его интенсивности показывают, что спектры свечения слоев и кристаллов $PbVg_2$ почти идентичны и характеризуются одинаковым спектральным составом излучения в области 500—800 нм. Это свидетельствует о том, что красная люминесценция в слоях и кристаллах связана с одинаковыми по природе центрами излучения. Как известно [6], облучение кристаллов $PbVg_2$ при низких температурах создает в них на первоначальной стадии парамагнитные центры Pb^+ . Ионы свинца Pb^+ , расположенные рядом с дислокациями в решетке, могут быть локальными центрами излучения [7]. Мы считаем, что красная люминесценция, наблюдаемая в слоях $PbVg_2$, также является свечением собственных дефектов решетки. В пользу предположения, что центр свечения заряжен, служит следующий экспериментальный факт. При понижении температуры максимум красной люминесценции, возбуждаемой в области экситонного поглощения, значительно смещается. Наличие большого температурного смещения указывает на сильное экситон-фононное взаимодействие. Согласно работе [8], для ряда щелочногалогенных кристаллов константа экситон-фонон-

ной связи при взаимодействии экситонов с заряженной примесью значительно больше, чем при взаимодействии с нейтральной примесью. Аналогичная ситуация может иметь место и в $PbBr_2$, поскольку в этом соединении преобладает ионный характер связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Verwey J. F., Schoonman J., *Physica*, **35**, 386 (1967); **39**, 244 (1968); Verwey J. F., *J. Phys. Chem. Sol.*, **27**, 468 (1967); **31**, 163 (1970).
2. Liidja G., Plekhanov V., *J. Luminescence*, **6**, 71 (1973).
3. Лийдья Г. Г., Добржанский Г. Ф., Плеханов В. Г., *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 39, 64 (1972).
4. De Gruijter W. C., *Phys. Letters*, **A34**, 251 (1971).
5. Bettinali C., Ferragrosso G., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **67**, 1 (1969).
6. Arends J., Verwey J. F., *Phys. Stat. Sol.*, **23**, 137 (1967).
7. De Gruijter W. C., Kerksen J., *Sol. St. Commun.*, **10**, 837 (1972).
8. Кудыкина Т. А., Толпыго К. Б., *ФТТ*, **13**, 2853 (1971).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР
Институт полупроводников
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
14/I 1974

V. PLEKHANOV, J. MIKHAILOVSKAJA, M. KOSTOSIN, V. SAROI

 $PbBr_2$ PUNASEST FOTOLUMINESTSENTSIST

Uuriti $PbBr_2$ -kihtide ja -kristallide punase luminestsentsi spektrit. Tuvastati, et punase kiirgus saavutab suurima efektiivsuse $PbBr_2$ eksitonneeldumise piirkonnas. Määrati selle kiirguse termilise kustumise aktivatsioonienergiad $PbBr_2$ -kihtides ja -kristallides. Oletatakse, et $PbBr_2$ -kihtide ja -kristallide punase luminestsentsi tsentriteks on ioonid Pb^+ .

V. PLEKHANOV, E. MIKHAILOVSKAYA, M. KOSTYSHIN, B. SHARY

INVESTIGATION OF RED LUMINESCENCE OF $PbBr_2$

$PbBr_2$ single crystal and thin film show a red luminescence under u. v. excitation at a temperature below 200° C. The excitation and emission spectra of the red emission have been measured. The red emission is preferentially excited in the low energy region of the absorption spectrum, i. e. in the region of the cation exciton absorption band. The red luminescence at a low temperature is tentatively attributed to the excitation and radiative decay of the Pb^+ center created by u. v. irradiation.