

УДК 548.571;548.4

©1993

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДЕФОРМИРОВАННОГО КРИСТАЛЛА KBr

М.М. Тайиров, К.С. Кадыров

Высококонтрастным люминесцентным методом показано, что свечение с максимумом 3.2 эВ в KBr при 4.2 К соответствует излучательному распаду экситонов, локализованных около деформационно-нарушенных участков кристаллической решетки. Исследованы спектры возбуждения свечения электронных возбуждений вблизи бивакансии и дислокаций, максимумы которых соответствуют 6.4 и 6.65 эВ; определены энергии активации тушения свечения экситонов около дислокации. Обсуждена возможность излучательного распада электронных возбуждений в приповерхностном слое KBr.

1. В большинстве щелочно-галогидных кристаллов имеются две широкие полосы свечения автолокализованных экситонов (АЛЭ). Коротковолновые полосы имеют малую временную постоянную  $\tau \approx 10^{-9}$  с и  $\sigma$ -поляризованы (электронные переходы  $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ ). Длинноволновые полосы имеют значительно большую длительность  $\tau \approx 10^{-6}$  с  $\div$   $10^{-3}$  с и частичную  $\pi$ -поляризацию (с электронными переходами  $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ ) [1-5]. В работах [4,6] для иодидов щелочного металла наряду с известными  $\sigma$ - и  $\pi$ -свечениями была обнаружена третья полоса свечения, которая в литературе известна под названием  $E_x$ . Многие экспериментальные и теоретические результаты, связанные с природой  $E_x$ -свечения, до сих пор не дают полной ясности в трактовке этой полосы, но все существующие точки зрения на природу  $E_x$ -свечения в иодидах щелочных металлов сводятся к двум основным — его интерпретируют как примесное (дефектное) или как собственное. Результаты исследования работы [7] позволяют сделать обоснованный вывод о том, что  $E_x$ -свечение в иодидах не является собственным свечением.

Для кристаллов KBr ранее нами [8] была обнаружена, кроме  $\sigma$  (4.42 эВ)- и  $\pi$  (2.28 эВ)-полос свечения АЛЭ, дополнительная полоса свечения с максимумом 3.1 эВ, которая эффективно возбуждается в длинноволновом хвосте собственной полосы поглощения.

Целью настоящего исследования является выяснение природы дополнительной полосы с максимумом 3.1 эВ в KBr.

2. Объектом наших исследований служили чистые и примесные монокристаллы KBr, выращенные в ИФ АН Эстонии по методу Стокбаргера из 60-кратного зонно-очищенного сырья [9]. Содержание основных примесей было на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  молярных долей. Для KBr в качестве активатора использовались LiBr и NaBr, ранее выращенные методом

Стокбаргера. В шихту закладывались по 0.3 моль%. Коэффициенты распределения ионов Li и Na между расплавом и кристаллом составляют в КВт 0.023 и 0.36 соответственно [10].

Возбуждение кристаллов осуществлялось свечением дейтериевой лампы через вакуумный монохроматор ВМР-2 или рентгеновскими лучами ( $i = 4 \text{ мА}$ ,  $u = 40 \text{ кВт}$ ). Спектры фотолюминесценции и рентгенолюминесценции измерялись через монохроматор МДР-2. В спектры возбуждения и свечения введены соответствующие поправки. Деформация образцов осуществлялась при 300 К по кристаллической оси [100] со скоростью 0.05 мм/с.

3. На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции и рентгенолюминесценции кристалла КВт при 4.2 К. Как было отмечено выше, кроме  $\sigma$  (4.42 эВ)- и  $\pi$  (2.28 эВ)-полос свечения, проявляется третья полоса излучения с максимумом 3.1 эВ. Спектры возбуждения этих полос излучения представлены на рис. 2. Из сравнения спектров излучения и возбуждения следует, что полоса излучения при 3.1 эВ сильно возбуждается в длинноволновом хвосте экситонной полосы поглощения.

Выбор между примесной (дефектной) или собственной природой нового свечения 3.1 эВ можно сделать, исследуя отношения интенсивностей свечения  $I_{\sigma}/I_{3.1}$  и  $I_{\pi}/I_{3.1}$ , помня, что отношение интенсивностей собственных свечений  $I_{\pi}/I_{\sigma}$  остается постоянным для чистого и примесного

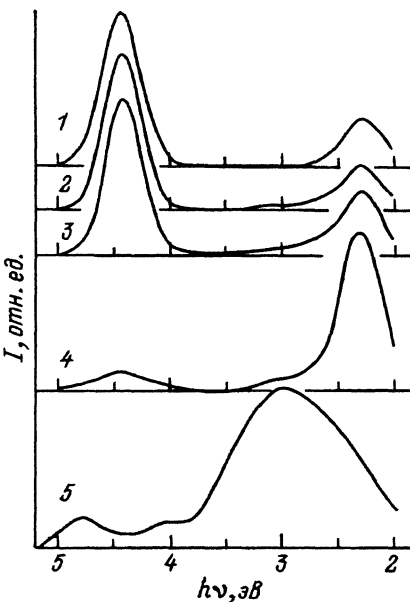


Рис. 1. Нормированные спектры рентгенолюминесценции (1) и фотолюминесценции при возбуждении фотонами 7.7 (2), 7.5 (3), 7.0 (4), 6.65 эВ (5) кристалла КВт при 4.2 К.

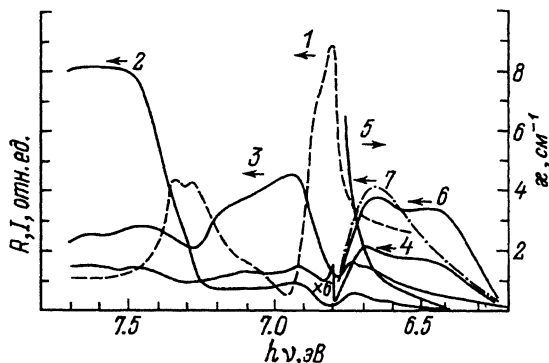


Рис. 2. Спектры отражения (1) и возбуждения свечения АЛЭ 4.42 (2) и 2.28 эВ (3) кристалла КВт при 4.2 К. Спектры возбуждения 3.2 эВ при 4.2 К до деформации кристаллов КВт (4), после деформации кристаллов при 300 К (6) и прогрева до 520 К деформированного кристалла (7). Спектр поглощения длинноволнового края при 4.2 К (5).

кристаллов КВг-Na с различной концентрацией  $\text{Na}^+$ . Введение дефектов создает конкуренцию между процессами автолокализации экситонов в регулярном участке или же в примесной (дефектной) области решетки. Действительно, в КВг-Na и КВг-Li при общем уменьшении интенсивности свечения отношение  $I_\pi/I_\sigma$  не изменяется по сравнению с чистым КВг.

Если отношение  $I_\pi/I_{3.1}$  или  $I_\sigma/I_{3.1}$  с увеличением дефектности кристалла при общем уменьшении интенсивностей  $\sigma$ - и  $\pi$ -свечений остается постоянным, то свечение 3.1 эВ имеет собственную природу. Если отношение  $I_\sigma/I_{3.1}$  или  $I_\pi/I_{3.1}$  с введением или изменением концентрации примеси (дефектов) изменится, то оно может произойти за счет ослабления интенсивности свечения 3.1 эВ, что будет свидетельствовать в пользу примесной (дефектной) природы.

Для проверки такой идеи нами были использованы кристаллы КВг-Li и КВг-Na, поскольку эти примеси дают характерное свечение с максимумами 4.85 и 2.8 эВ в КВг-Li и 2.8 эВ в КВг-Na, которое отличается от свечения с максимумом 3.1 эВ. Для этих кристаллов действительно наблюдалось увеличение отношения интенсивностей свечения  $I_\sigma/I_{3.1}$  или  $I_\pi/I_{3.1}$  по сравнению с чистым КВг.

Наши результаты исследований позволяют выдвинуть предположение о том, что свечение с максимумом 3.1 эВ в КВг не является собственным свечением.

Примесная (дефектная) природа нового свечения была проверена нами дополнительными экспериментами, которые заключались в измерении длинноволнового края фундаментального поглощения. Из сравнения спектров поглощения (5) и возбуждения (4) нового свечения в области 6.65–6.7 эВ (рис. 2) следует, что коротковолновый максимум спектра возбуждения свечения 3.1 эВ соответствует длинноволновому краю собственного поглощения, где коэффициент поглощения равен  $\sim 1.5 \text{ см}^{-1}$ . Эта область соответствует примесной (дефектной) области спектра. Поэтому свечение с максимумом 3.1 эВ в КВг, по нашему мнению, имеет примесную (дефектную) природу.

Для выяснения природы полосы свечения 3.1 эВ в КВг, возбуждающейся в областях 6.65–6.7 и 6.35–6.45 эВ, кристалл деформировался при 300 К до  $\epsilon = 8\%$ . Из спектра возбуждения свечения 3.1 эВ деформированного КВг (рис. 2) наблюдается усиление интенсивности свечения 3.1 эВ в областях 6.65–6.7 и 6.35–6.45 эВ (рис. 2, кривые 4 и 6).

В согласии с ранее полученными в [11] результатами, при деформации кристаллов КВг наблюдается в спектре излучения новая полоса в области 3.1 эВ, которая превышает фон свечения недеформированного кристалла. Максимум спектра возбуждения этой полосы излучения находится в области 6.35–6.45 эВ, которая совпадает с длинноволновым максимумом спектра возбуждения 3.1 эВ. Из работы [11] известно, что это свечение связано с излучением экситонов, локализованных около деформационно-созданных бивакансий.

Деформация кристаллов приводит не только к образованию бивакансий, но и к увеличению плотности дислокаций в кристаллах [12], что приводит к увеличению рассеяния проходящего через кристалл света. Поэтому при увеличении степени деформации кристаллов происходит смещение края спектра поглощения в длинноволновую сторону и увеличение фона спектра поглощения [13].

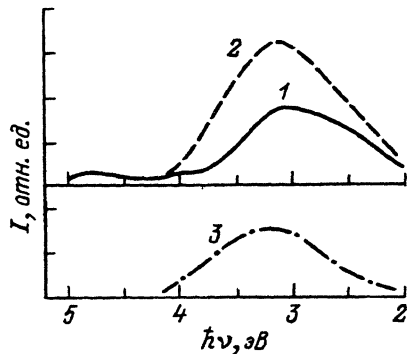


Рис. 3. Спектры излучения кристаллов КВг при 4.2 К при возбуждении фотоном 6.65 эВ. Спектры излучения до деформации кристаллов (1) и после деформации до  $\epsilon = 8\%$  при 300 К (2). Разностные спектры излучения до и после деформации кристалла КВг (3).

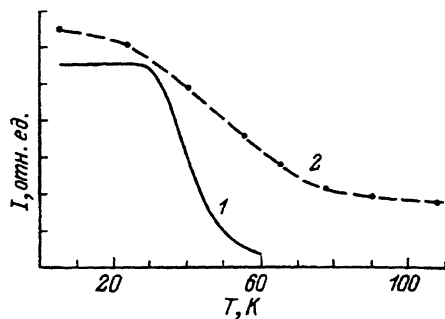


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности свечения 4.42 эВ при возбуждении фотонами 7.5 эВ (1) и свечения 3.2 эВ при возбуждении фотонами в длинноволновом хвосте собственного поглощения кристалла КВг (2).

Высокотемпературная деформация при 500–520 К или нагрев деформированного кристалла КВг до 520 К приводит к стеканию бивакансий к дислокациям и на поверхность кристалла [13]. Действительно, в спектре возбуждения свечения 3.1 эВ, деформированного до  $\epsilon = 8\%$  и деформированного и нагретого до 520 К КВг, наблюдаются уменьшение интенсивности полосы возбуждения в области 6.4 эВ и увеличение интенсивности полосы возбуждения в области 6.65 эВ (рис. 2, кривые 6 и 7). Спектры излучения КВг при возбуждении фотонами 6.65 эВ до и после деформации приведены на рис. 3. Из разностного спектра свечения следует, что максимум излучения электронных возбуждений около деформационных дефектов находится в районе 3.2 эВ. Увеличение интенсивности полосы свечения 3.2 эВ и ее возбуждения в области 6.65 эВ после деформации и после прогрева деформированного кристалла показывает, что свечение 3.2 эВ, вероятно, соответствует излучательному распаду экситонов вблизи дислокаций и крупных коагулятов вакансий.

Обнаруженное в КВг свечение в области 3.2 эВ, по нашему мнению, связано не только со свечением экситонов около деформационно-созданных бивакансий, но и со свечением экситонов около нарушенных участков кристаллической решетки.

Также следует отметить, что отношение интенсивностей свечения  $I_{\pi}/I_{3.1}$  в области 6.65 эВ для кристалла КВг, полученного из 60-кратной зонной очистки, в 2 раза меньше по сравнению с кристаллом КВг, выращенным по методу Стокбаргера из зонно-очищенного сырья. Изменение отношения интенсивностей свечения  $I_{\pi}/I_{3.1}$  в этих кристаллах свидетельствует в пользу того, что ответственными дефектами за полосу свечения 3.2 эВ являются нарушенные участки кристаллографической решетки КВг, т.е. дислокации.

Наши результаты исследований по изучению природы свечения 3.2 эВ не исключают возможности излучательного распада экситонов в приповерхностном слое кристалла. Действительно, возмущения электронных возбуждений, вносимые крупными коагулятами вакансий (например,  $v_a^+ v_c^- v_a^+ v_c^-$ ) или дислокациями, того же порядка, что и возмущения от

приповерхностного слоя кристалла. Из работы [14] известно, что из валентной зоны КВг отщепляется уровень, который связан с поверхностью кристалла. Величина расщепления составляет, по [14], 0.1–0.15 эВ. Коротковолновый максимум спектра возбуждения свечения 3.2 эВ смещен в длинноволновую сторону относительно максимума спектра отражения на 0.15 эВ (рис. 2, кривые 1 и 7). Такое сравнение дает возможность предположить, что свечение 3.2 эВ в КВг также связано с распадом электронных возбуждений в приповерхностном слое кристалла.

Для сравнения тушения свечения АЛЭ со свечением 3.2 эВ в КВг нами были измерены температурные зависимости интенсивности свечения (рис. 4). Кривая тушения свечения 3.2 эВ была построена по максимуму спектра возбуждения свечения 3.2 эВ. Для этих свечений вычислены энергии активации тушения по формуле Мотта, которые равны для свечения 4.42 и 3.2 эВ и 28 и 9 мэВ соответственно.

Таким образом, свечение с максимумом 3.2 эВ приписано излучательному распаду электронных возбуждений, локализованных около деформационно-нарушенных участков кристаллической решетки.

Авторы приносят искреннюю благодарность Ч.Б.Лущику, Е.А.Васильченко и Б.А.Арапову за обсуждение материалов данной статьи.

### Список литературы

- [1] Jkezawa M., Kojima T. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. N 6. P. 1551–1563.
- [2] Kabler M. // Phys. Rev. 1964. V. 136A. N 5. P. 1296–1302.
- [3] Murray R.B., Keller F.J. // Phys. Rev. 1965. V. 137A. N 3. P. 942–948.
- [4] Murray R.B., Keller F.J. // Phys. Rev. 1967. V. 153. N 3. P. 993–999.
- [5] Лущик Ч.Б. // Экситоны / Под ред. Э.Н.Рашба и М.Д.Стреджа / М.: Мир, 1985. С. 362–384.
- [6] Nishimura H., Miyazaki H., Tanaka Y., Uchida K., Tomura M. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. N 6. P. 1829–1835.
- [7] Васильченко Е., Осмоналиев К., Яансон Н. // Труды ИФ АН Эст. ССР. 1985. № 57. С. 57–86.
- [8] Гайиров М. // Материалы II Респ. конф. по ФТТ. Ош, 1990. С. 65–76.
- [9] Лущик Н.Е., Маароос А.А., Никифорова О.А., Фрорип А.Г., Яансон Н.А. // Труды ИФ АН Эст. ССР. 1987. № 61. С. 7–32.
- [10] Андреев Г.А. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1412–1413.
- [11] Гайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2775–2777.
- [12] Арапов Б., Осмонбаев М., Сидляренко В. // Изв. АН Кирг. ССР. 1990. № 4. С. 45–49.
- [13] Гайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 5. С. 864–866.
- [14] Сакс Т. // Изв. АН Эст. ССР. Физика, математика. 1980. Т. 29. № 1. С. 55–65.

Ошский государственный университет

Поступило в Редакцию  
20 апреля 1993 г.