

- [1] Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М., 1981. 279 с.
- [2] Адушнаева Р.Ю., Север Г.Н., Наумов С.В., Чеботаев Н.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1930–1935.
- [3] Адушнаева Р.Ю., Больных И.К., Север Г.Н., Наумов С.В., Самохвалов А.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 849–851.
- [4] Wakaki M., Yamamoto K., Onari S., Arai T. // Solid State Commun. 1982. V. 43. N 12. P. 957–959.
- [5] Чеботаев Н.М., Симонова М.И., Арбузова Т.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1985. Т. 21. № 1. С. 1468–1470.
- [6] Кунькова З.Э., Голик Л.Л., Паксеев В.Е. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1877–1879.
- [7] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидных редкоземельных элементов. Л., 1973. 304 с.
- [8] Arai T., Wakaki M., Onari S., Kudo K., Satch T., Tsushima T. // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. N 1. P. 68–73.
- [9] Auslender M.I., Bebenin N.G. // Solid State Commun. 1989. V. 69. N 7. P. 761–764.
- [10] Голант К.М., Тугушев В.В., Юрин И.М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2100.
- [11] Нагаев Э.Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 385–392.

УДК 535.343.2;535.37

© Физика твердого тела, том 37, № 2, 1995  
Solid State Physics, vol. 37, N 2, 1995

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО И КУБИЧЕСКОГО $\text{PbF}_2$

Д.Л.Алов, С.И.Рыбченко

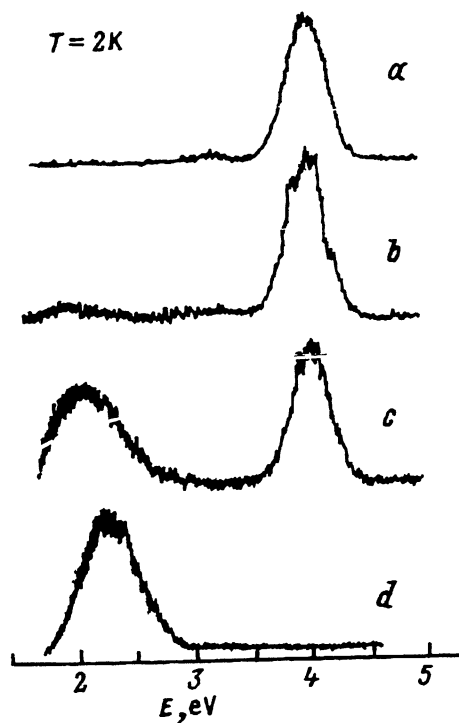
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область  
Поступило в Редакцию 27 июля 1993 г.

В работах [1–3] представлены результаты спектроскопического исследования чистых (неактивированных) кристаллов  $\text{PbF}_2$ . Все приводимые спектры люминесценции содержат полосу в районе  $E = 4.0$  eV, приписываемую катионному экситону. Вместе с тем в [2] спектр содержит полосу с  $E = 2.2$  eV, а в [3] еще и с  $E = 4.4$  eV. Для объяснения такого сложного спектра авторы [3] предполагают присутствие сложных комплексов с участием неконтролируемых примесей. Мы предлагаем другое объяснение получаемых результатов.

Тип структуры исследуемых в [1–3] образцов никак особо в указанных работах не оговаривался, однако известно, что при выращивании из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера получают кристаллы кубической симметрии. При температурах ниже  $310^\circ\text{C}$  кубическая фаза является квазиравновесной и может происходить переход к равновесной, орторомбической, фазе [4].

Возможность такого структурного преобразования следует учитывать при анализе спектров люминесценции  $\text{PbF}_2$ .

Нами было установлено, что фазовый переход сильно облегчается в присутствии воды. Выдержка в воде при комнатной температуре способна в течение нескольких часов полностью перевести в орторомбическую фазу кристаллы толщиной 2–3 мм. В «сухом» состоянии процесс практически не идет и в кристалле могут сосуществовать обе фазы.



Спектры люминесценции орторомбического и кубического  $\text{PbF}_2$ .

Исследуемые нами образцы размещались в криостате либо непосредственно в жидком гелии, либо в гелиевой атмосфере. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение импульсного эксимерного лазера на  $\text{KtCl}$  ( $\lambda = 222.9 \text{ nm}$ ,  $E = 5.563 \text{ eV}$ ).

Такое излучение осуществляет накачку почти в уровень свободных экситонов ( $E = 5.66 \text{ eV}$ ) для кубического  $\text{PbF}_2$ . Положение экситонного уровня в орторомбическом  $\text{PbF}_2$ , определенное по спектру отражения, смещено в коротковолновую сторону на  $30 \text{ meV}$ .

На рисунке приведен спектр люминесценции кубического  $\text{PbF}_2$  (a). Приведенные на рисунке спектры отнормированы по амплитуде для удобства восприятия. В работе использовались кубические монокристаллы из четырех различных источников, содержавшие по этой причине различный состав микропримесей. Тем не менее спектры оказываются сходными. Регистрируется интенсивная полоса с  $E = 4.0 \text{ eV}$ , а также слабая полоса в районе  $E = 3.2 \text{ eV}$ . Различаются только времена послесвечения ( $\tau = 200\text{--}250 \mu\text{s}$  при  $T \approx 2 \text{ K}$ ).

Принципиально важным является то, что люминесценция возбуждалась на поверхности свежеприготовленного скола. Если исследуемые кристаллы приготавливаются с использованием оптической обработки, они будут содержать механически нарушенный приповерхностный слой. Для получения «реальной» поверхности применяется протравливание. Однако водосодержащий травитель может стимулировать фазовый переход в приповерхностной области. Спектр люминесценции таким образом приготовленных кристаллов (см. рисунок, b) содержит слабое свечение в спектральном диапазоне около  $E = 2.2 \text{ eV}$ .

Интенсивность данного свечения может варьироваться от кристалла к кристаллу.

Фазовый переход из кубической в орторомбическую структуру может быть стимулирован также и механическим воздействием [5]. На рисунке приведен спектр люминесценции с поверхности скола от образца, подвергнутого деформации (*c*). Рентгеноструктурный анализ показывает, что в объеме такого образца присутствует орторомбическая фаза.

Именно присутствие орторомбической фазы в изначально кубическом образце объясняет, по нашему мнению, вид спектров в [2] и [3]. Упомянутая выше стимуляция фазового перехода в воде позволила нам исследовать люминесценцию одного и того же образца в разных фазовых состояниях. По данным рентгеноструктурного анализа трансформированные образцы были чисто орторомбическими и не содержали включений кубической фазы.

На рисунке приведен спектр люминесценции орторомбического  $\text{PbF}_2$  (*d*). Профиль свечения совпадает с полосой  $E = 2.2 \text{ eV}$  из [3]. С повышением температуры люминесценция пропадает лишь при  $T > 70 \text{ K}$ , что также соответствует результатам из [3]. Однако время послесвечения в наших образцах существенно меньше — около  $30 \mu\text{s}$  при  $T \approx 2 \text{ K}$ . Кроме того, нам пока не удалось зарегистрировать свечение с  $E = 4.4 \text{ eV}$ .

В ряду родственных соединений:  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  — фторид свинца выделяется тем, что изначально синтезируется с кубической структурой, в то время как остальные имеют орторомбическую структуру. Поэтому именно люминесценцию орторомбического  $\text{PbF}_2$  следует сравнивать с имеющимися спектроскопическими данными по  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$  [1,6,7]. Полосу  $E = 2.2 \text{ eV}$  в  $\text{PbF}_2$  можно соотнести с полосами  $E = 2.8 \text{ eV}$  в  $\text{PbCl}_2$  и  $E = 2.7 \text{ eV}$  в  $\text{PbBr}_2$ . Регистрируемую в [3] полосу с  $E = 4.4 \text{ eV}$  можно соотнести с полосой  $E = 3.8 \text{ eV}$  в  $\text{PbCl}_2$  и  $E = 3.3 \text{ eV}$  в  $\text{PbBr}_2$ . Мы предполагаем, что эти парные полосы люминесценции обусловлены излучательной рекомбинацией автолокализованных экситонов в данных соединениях. При этом длинноволновая полоса соответствует  $\pi$ -люминесценции, а коротковолновая —  $\sigma$ -люминесценции [8]. Именно определенный по этим полосам стоксов сдвиг люминесценции согласуется с тенденцией, ожидаемой в ряду от  $\text{PbBr}_2$  к  $\text{PbF}_2$ .

Кинетика свечения широких полос может быть достаточно сложной. Это обусловлено различием условий существования экситонных состояний, определяющих свечение в различных спектральных точках полосы. Различие в позициях релаксирующих экситонов может сказаться и на спектрах возбуждения свечения из разных точек полосы, что регистрируется в [1]. Используемый нами способ возбуждения — дискретная линия лазера — не позволяет полностью повторить условия, реализуемые в [3] (спектр возбуждения полосы с  $E = 4.4 \text{ eV}$  имеет максимум в  $E = 5.39 \text{ eV}$  [3]). По-видимому, этим объясняется то, что нам не удалось зарегистрировать данное свечение. Различие способа возбуждения объясняет, по нашему мнению, и различие во временах послесвечения полосы с  $E = 2.2 \text{ eV}$ . Однако данные предположения требуют дополнительной проверки.

При исследовании люминесценции в кубическом  $\text{PbF}_2$  реализуемые нами условия возбуждения оказываются близкими к тем, которые ого-

вариваются в [3] при наблюдении полосы с  $E = 4.0$  eV. Наблюдаемые времена послесвечения оказываются также близкими ( $\tau = 214 \mu\text{s}$  в [3]).

Спектр люминесценции в кубическом  $\text{PbF}_2$  сильно отличается от люминесценции в орторомбических образцах, однако хорошо соотносится с люминесценцией  $\text{Pb}^{2+}$ -центров в кубических  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  [1] и  $\text{NaCl}$  [9]. При интерпретации в [9] слабой полосы, соответствующей наблюдаемой нами с  $E = 3.2$  eV, указано на ее связь с близкими парами ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Связь двух близлежащих ионов свинца является характерной особенностью строения автолокализованного экситона в  $\text{PbF}_2$ . Этим галогениды свинца кардинально отличаются от соединений с щелочно-земельными и щелочными металлами, в которых происходит связывание ионов галогена [8]. Мы предполагаем, что наблюдаемая нами пара полос люминесценции обусловлена излучательной рекомбинацией автолокализованных экситонов ( $E = 4.0$  eV —  $\sigma$ -люминесценция,  $E = 3.2$  eV —  $\pi$ -люминесценция).

Отличие в строении автолокализованного экситона в  $\text{PbF}_2$  (и других галогенидах свинца) обусловлено тем, что зона проводимости формируется из  $p$ -орбиталей свинца, а верх валентной зоны — из  $s$ -орбиталей свинца [10–12]. Такая привязанность экситона к электронным оболочкам металла делает допустимой интерпретацию  $\sigma$ -полос электронными переходами в отдельном ионе, как предлагалось в [1–3,7]. Однако длинноволновая компонента при этом выпадала из картины.

В представленной нами работе предлагается интерпретация, дающая более полное описание экситонной люминесценции в  $\text{PbF}_2$  и других родственных соединениях.

В заключение мы выражаем благодарность Н.В.Классену за поддержку работы, А.В.Горбунову за техническую помощь, И.Б.Савченко за предоставленные деформированные образцы.

### Список литературы

- [1] Лийдья Г.Г., Добржанский Г.Ф., Плеханов В.Г. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1972. Т. 39. С. 64–80.
- [2] Liidja G., Plekhanov V. // J. Lumin. 1973. V. 6. N 2. P. 71–76.
- [3] Nikl M., Polak K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 117. N 1. P. K89–K92.
- [4] Samara G.A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 10. P. 4529–4544.
- [5] Klassen N.V. et al. // Proc. of Int. Workshop. Chamonix, France, 1992.
- [6] Eijkelenkamp A.J.H. // J. Lumin. 1977. V. 15. N 2. P. 217–225.
- [7] Polak K., Birch D.J.S., Nikl M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 145. N 11. P. 741–747.
- [8] Williams R.T., Song K.S. // J. Phys. Chem. Sol. 1990. V. 51. N 7. P. 679–716.
- [9] Capelletti R., Emilliani U., Garcia Sole J., Manfredi M. // Solid. State Commun. 1983. V. 46. N 7. P. 531–536.
- [10] Эварестов Р.А., Мурин И.В., Петров А.В. // ФТТ. 1984. Т 26. № 9. С. 2579–2586.
- [11] Velický B., Mašek J. // Solid. State Commun. 1986. V. 58. N 10. P. 663–666.
- [12] Nizam M., Bouteiller Y., Silvi B., Pisani C., Causa M., Dovesi R. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 31. P. 5351–5359.