

# Экситоны и перенос энергии в лазерных кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ и $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$

© В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Кузьмина, А.А. Смирнов, А.П. Елисеев\*

Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия

\* Филиал Института минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

Методом низкотемпературной (8 К) времяразрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением исследованы экситонные состояния, процессы излучательной релаксации электронных возбуждений и передачи энергии центрам люминесценции как в нелегированных, так и в активированных редкоземельными ионами (Pr, Er, Nd, Ho, Tb, Tm) кристаллах  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  и  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-02-16322) и Уральским НОЦ „Перспективные материалы“, CRDF (грант ЕК-005-XI).

Использование лазерных диодов для селективной накачки активных сред на основе кристаллов, легированных редкоземельными ионами (РЗИ), стимулирует поиск новых кристаллических матриц с узкими фоновыми спектрами, в которых тепловые потери минимальны, а излучательные процессы имеют высокий квантовый выход. Такие кристаллы представляют практический интерес как активные среды для лазеров среднего инфракрасного и видимого диапазонов излучения, телекоммуникационных усилителей и линий оптической связи. Оптические кристаллы  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (КРС) и  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  (РРВ) относятся к числу новых лазерных матриц, пригодных для легирования РЗИ. Они негигроскопичны, имеют высокую химическую стойкость, узкий фоновый спектр и удовлетворительные механические свойства [1].

Целью настоящей работы является исследование экситонных состояний, процессов излучательной релаксации электронных возбуждений и передачи энергии как в специально не легированных кристаллах, так и в кристаллах КРС и РРВ, активированных РЗИ.

Кристаллы КРС и РРВ выращены методом Стокбаргера в Филиале Института минералогии и петрографии СО РАН (Новосибирск) [2]. Низкотемпературная (8 К) люминесцентно-оптическая вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением проводилась в лаборатории HASYLAB, DESY (Гамбург, Германия). Техника и методика экспериментов, а также данные первичных измерений представлены нами в [3,4]. Спектры стационарной фотолюминесценции (ФЛ) и отражения в области температур 80–300 К измерены с использованием монохроматора ДМР-4 и дейтериевой лампы ДДС-400.

Спектры отражения кристаллов, фрагмент которых представлен на рис. 1, содержат ряд особенностей в области 4.3–4.7 эВ (КРС) и 4.9–4.2 эВ (РРВ). Вид и температурная зависимость особенностей позволяют связать их с проявлением катионных экситонных состояний. Самые низкотемпературные электронные переходы в кристаллах КРС и РРВ обусловлены переходами

$6s \rightarrow 6p$  в ионе  $\text{Pb}^{2+}$ , состояния которых, как и в кристаллах хлорида свинца [5], формируют потолок валентной зоны и дно зоны проводимости в этих кристаллах. Анализ указанных особенностей спектров отражения кристаллов КРС и РРВ позволил в рамках водородоподобной модели определить ширину запрещенной зоны  $E_g$  и энергию связи экситона  $R$  в этих кристаллах: при 8 К  $E_g = 4.79$  и  $4.15$  эВ,  $R = 0.34$  и  $0.37$  эВ соответственно. Замена катиона  $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$  и аниона  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  приводит к длинноволновому сдвигу экситонных пиков и, следовательно, к уменьшению значения  $E_g$ . В более высокоэнергетической области при 21–23 эВ в спектрах отражения отчетливо наблюдаются пики, соответствующие возбуждению основных катионных  $\text{Pb}^{2+}$ -экситонов ( $E_{c1}$  и  $E_{c2}$  на рис. 2). Отметим, что подобные пики ранее наблюдались в спектрах отражения кристаллов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$  [5].

Введение в кристалл РЗИ (Pr, Er, Nd, Ho, Tb, Tm) приводит к появлению характерного активаторного свечения, зависящего от природы РЗИ. Выход примесного свечения эффективен как при селективном внутрицен-

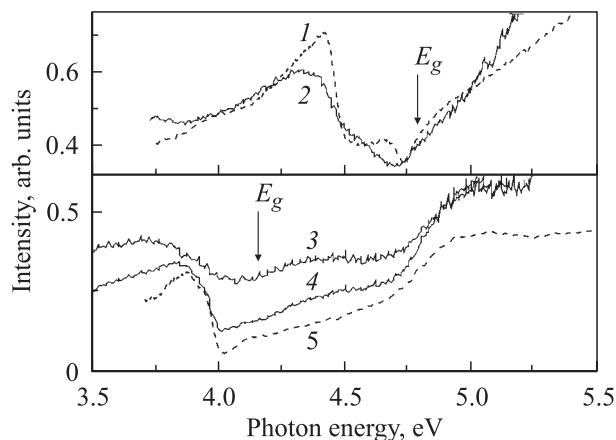
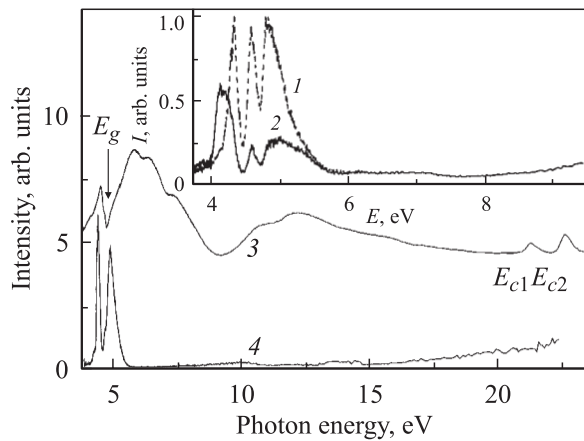
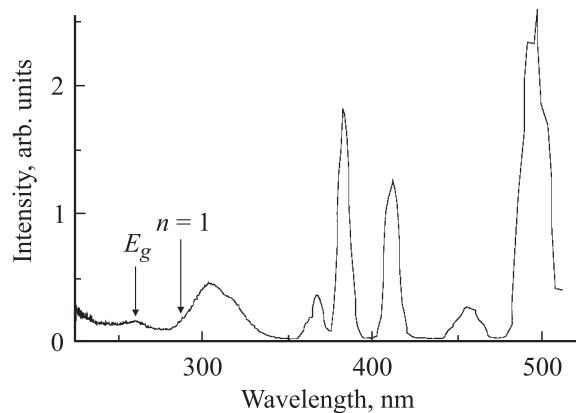


Рис. 1. Фрагмент спектров отражения кристаллов  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (1, 2) и  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  (3–5) при  $T = 8$  (1, 5), 80 (4) и 300 К (2, 3).



**Рис. 2.** Спектры возбуждения ФЛ при 548 (1) и 665 nm (2) кристаллов  $KPb_2Cl_5:Ho$  и спектры отражения (3) и возбуждения ФЛ при 550 nm (переход  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ) (4) кристаллов  $KPb_2Cl_5:Er$ , измеренные при 8 К. Пики  $E_{c1}$  и  $E_{c2}$  соответствуют возбуждению основных катионных  $Pb^{2+}$ -экситонов.



**Рис. 3.** Спектр возбуждения ФЛ при  $E_m = 2.25$  eV для кристалла  $KPb_2Cl_5:Er$  при  $T = 300$  К.

тровом возбуждении фотонами с энергией  $E_{exc} < E_g$  (полосы в спектре возбуждения характеризуют энергетическое положение возбужденных уровней примесного центра), так и при возбуждении в области селективного создания экситонов или в области создания электронно-дырочных пар фотонами с энергией  $E_{exc} > E_g$  (рис. 2, 3). Анализ спектров указывает на эффективную передачу энергии в этих кристаллах как по экситонному механизму, так и за счет миграции электронов и дырок с последующей их рекомбинацией на активаторе.

Эффективность передачи энергии зависит от температуры. При низких температурах ( $T = 8$  К) с ростом энергии возбуждения при  $E_{exc} > E_g$  эффективность передачи энергии уменьшается, что обычно связано с ростом кинетической энергии создаваемых электронов и дырок и их безызлучательной аннигиляцией на поверхности кристалла. На эффективность такого канала в исследуемых примесных кристаллах также указывает отсутствие эффекта размножения электронных возбуждений в области энергий  $E_{exc} > (2-3)E_g$ . При 8 К термическая ионизация экситона в кристаллах КРС маловероятна, поэтому экситонные механизмы передачи энергии являются достаточно эффективными. Это вполне соответствует спектрам возбуждения активаторного свечения. Пример таких спектров для КРС:Ho и КРС:Er представлен на рис. 2. Анализ результатов показывает, что одним из возможных экситонных механизмов передачи энергии центрам свечения при низких температурах является механизм безызлучательной резонансной передачи энергии автолокализованных экситонов (АЛЭ) примесному центру в результате диполь-дипольного взаимодействия. Действительно, в низкотемпературных спектрах ФЛ неактивированных кристаллов КРС обнаружено несколько полос: широкие перекрывающиеся полосы с выделенными максимумами при 2.4 и 1.9 eV с кинетикой затухания микросекундного диапазона и быстрое свечение 3.75 eV ( $\tau_1 = 0.8$  ns,  $\tau_2 = 3.5$  ns) [4]. Свечение при 1.9 eV возбуждается как в области прозрачности кристалла, так и в области фундаментального поглощения. Полосы ФЛ при 2.4 и 3.75 eV возбуждаются исключительно в области края фундаментального поглощения кристалла фотонами с энергией  $E_{exc} > E_g$ . Поэтому мы полагаем, что полоса ФЛ при 1.9 eV в кристаллах КРС обусловлена дефектами кристаллической структуры, а полосы 2.4 и 3.75 eV — излучательной аннигиляцией триплетных и синглетных АЛЭ соответственно. Другой механизм передачи энергии при низких температурах может быть реализован посредством образования связанных экситонов, образующихся в результате миграции нерелаксированных экситонов и захвата их примесным центром. Этот вопрос является актуальным, однако, как и в других кристаллах с РЗИ, он требует дополнительного детального изучения.

При комнатной температуре свечение АЛЭ в кристаллах КРС термически потушено. Кроме того, возможна термическая диссоциация нерелаксированных экситонов. В этих условиях доминирует электронно-дырочный механизм передачи энергии и наблюдается рекомбинационная люминесценция примесного центра.

Авторы благодарят А.М. Ткачук за стимулирующие дискуссии, Л.И. Исаенко за предоставление и аттестацию кристаллов.

## Список литературы

- [1] А.М. Ткачук, С.Е. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, S. Payne, R. Solarz, R. Page, M. Nostrand. *Опт. и спектр.* **92**, 1, 89 (2002).
- [2] L. Isaenko, A. Yelissev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand. *Mater. Sci. Eng. B* **81**, 188 (2001).
- [3] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, M. Kirm, A.V. Kruzhalov, L.I. Isaenko, A.P. Yelissev. *HASYLAB Annual Rep.* (2001). P. 233.
- [4] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, M. Kirm, A.V. Kruzhalov, L.I. Isaenko, A.P. Yelissev. *HASYLAB Annual Rep.* (2002). P. 247.
- [5] R. Kink, T. Avramaa, V. Kisand, A. Lohmus, I. Kink, I. Martinson. *J. Phys. C* **10**, 693 (1998).