

## Краткие сообщения

05;06;07;12

### Люминесцентные свойства кристаллов иодистого свинца с примесью марганца

© И.М. Кравчук,<sup>1</sup> С.С. Новосад,<sup>2</sup> И.С. Новосад<sup>2</sup><sup>1</sup> Государственный университет "Львовская Политехника",  
79013 Львов, Украина<sup>2</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
79000 Львов, Украина

(Поступило в Редакцию 21 января 2000 г.)

В температурном интервале 85–295 К исследованы люминесцентные свойства кристаллов  $\text{PbI}_2$  и  $\text{PbI}_2 : 0.5 \text{ mol MnCl}_2$  при возбуждении рентгеновскими лучами и светом  $\text{N}_2$ -лазера. В спектрах фотолюминесценции  $\text{PbI}_2$  при 85 К наблюдались полосы с максимумами около 495 и 512 нм. При этой температуре спектры рентгенолюминесценции представлены полосами 515 и 715 нм. Введение примеси марганца в  $\text{PbI}_2$  приводит к ослаблению интенсивности коротковолновых полос и усилению интенсивности длинноволновой полосы и смещению ее максимума до 700 нм, при этом практически не влияет на запасание светосуммы в кристалле при 85 К. В ряде образцов иодистого свинца дополнительно обнаружено свечение с максимумом в области 580–595 нм, которое усиливается при облучении кристаллов  $\text{N}_2$  лазером при комнатной температуре или при их нагреве до 450–485 К. Повышение температуры кристаллов от 85 до 295 К приводит к сильному тушению люминесценции. При комнатной температуре выход рентгенолюминесценции  $\text{PbI}_2 : \text{Mn}$  с максимумом при 660 нм примерно в три раза больше выхода рентгенолюминесценции  $\text{PbI}_2$  с максимумом при 555 нм. Обсуждаются природа полос свечения и механизмы излучательных процессов в исследованных кристаллах.

Люминесцентные свойства кристаллов иодистого свинца при импульсном рентгеновском возбуждении изучались в работе [1]. Авторами обнаружено, что с повышением температуры от 77 до 293 К интенсивность свечения  $\text{PbI}_2$  уменьшается примерно в 25 раз, при этом наблюдается смещение максимума спектра люминесценции в области 520 до 550 нм. Особенным для данного кристалла является то, что в интервале температур 77–293 К время спада импульса рентгенолюминесценции (РЛ) практически не изменяется и составляет  $\leq 0.4 \text{ ns}$ . Высокая плотность и субнаносекундные времена высвечивания указывают на возможность использования  $\text{PbI}_2$  в качестве быстрого сцинтиллятора. Особенности люминесцентных свойств активированных кристаллов иодистого свинца при импульсном и стационарном рентгеновском возбуждении ранее практически не изучались.

В настоящей работе проведено исследование люминесцентных свойств кристаллов  $\text{PbI}_2 : \text{Mn}$  при стационарном возбуждении рентгеновскими квантами и излучением азотного лазера (ЛГИ-21,  $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ ). Целью этих исследований являлось изучение влияния примеси марганца на процессы запасания светосуммы на световых выходы и спектральный состав люминесценции иодистого свинца в температурном интервале 85–295 К.

Кристаллы для исследований выращивались методом Стокбаргера–Бриджмена [2]. Легирование  $\text{PbI}_2$  производилось в процессе роста путем введения в расплав примеси  $\text{MnCl}_2$  в количестве  $\sim 0.5 \text{ mol\%}$ . Исходная

соль  $\text{PbI}_2$  квалификации "чда" дополнительно очищалась методом направленной кристаллизации [2]. Методика исследования люминесцентных свойств полученных кристаллов была аналогична методике, описанной в [3].

В спектре фотолюминесценции (ФЛ) номинально чистого кристалла  $\text{PbI}_2$  при 85 К обнаружена интенсивная узкая полоса с максимумом около 512 нм и слабая полоса в области 495 нм. При этой температуре спектр РЛ кристалла представлен полосами 515–520 и 715 нм. В ряде образцов  $\text{PbI}_2$  как при лазерном, так и при рентгеновском возбуждениях дополнительно наблюдается из-

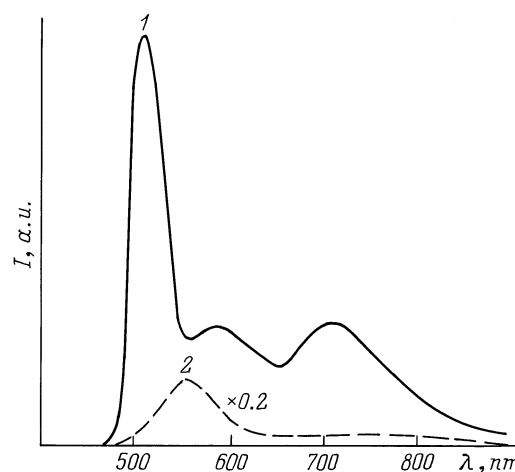


Рис. 1. Спектры РЛ кристалла  $\text{PbI}_2$  при 85 (1) и 295 К (2).

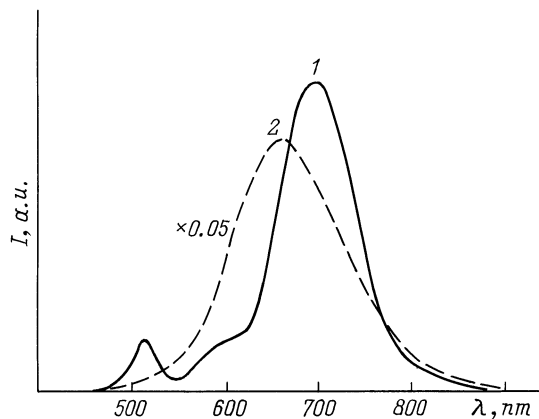


Рис. 2. Спектры РЛ кристалла  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  при 85 (1) и 295 К (2).

лучение с максимумом в области 580–595 нм (рис. 1, кривая 1). Интенсивность этого свечения значительно возрастает после прогрева образцов в криостате до температуры 450–485 К. Люминесценция с максимумом в области 580–595 нм также усиливается после облучения  $\text{PbI}_2$   $\text{N}_2$  лазером при комнатной температуре. Спектральные характеристики таких кристаллов не изменяются в процессе длительного (~ 6 месяцев) хранения в лабораторных условиях.

Повышение температуры кристаллов  $\text{PbI}_2$  от 85 до 295 К приводит к сильному ослаблению люминесценции. При комнатной температуре спектр РЛ представлен слабой полосой 555 нм и широкой ступенькой в области 640–780 нм (рис. 1, кривая 2). Аналогичные особенности характерны для спектров ФЛ  $\text{PbI}_2$  при высокой температуре.

Полученные неактивированные кристаллы  $\text{PbI}_2$  западают малую светосумму при 85 К в процессе лазерного и рентгеновского облучения. На кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ)  $\text{PbI}_2$ , измеренных в температурном интервале 85–295 К, наблюдались неэлементарные пики около 117 К.

Введение примеси марганца в  $\text{PbI}_2$  приводит к ослаблению РЛ при 85 К в полосе 515 нм примерно в три раза, при этом наблюдается усиление свечения в длинноволновой полосе и смещение максимума в область 700 нм (рис. 2, кривая 1). Наличие в этом спектре ступеньки в области 590–610 нм вызвано люминесценцией с максимумом при 595 нм, характерной для термически обработанных кристаллов  $\text{PbI}_2$ .

При повышении температуры  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  РЛ с максимумом в области 700 нм резко ослабляется и в области 150–295 К составляет около 5% от интенсивности РЛ при 85 К. Спектр РЛ активированного кристалла при 295 К характеризуется слабой широкой неэлементарной полосой 660 нм (рис. 2, кривая 2). При этой температуре выход РЛ в  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  примерно в три раза больше выхода РЛ в  $\text{PbI}_2$ . Иодистый свинец с примесью марганца также западает малую светосумму при рентгеновском возбуждении.

В спектральном составе ФЛ этого кристалла при низкой температуре кроме узкой интенсивной полосы 515 нм наблюдается дополнительная слабая полоса 700 нм (рис. 3, кривая 1). ФЛ  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  при 295 К сильно ослаблена. При этой температуре спектр свечения представлен полосой 55 нм, на длинноволновом спаде которой обнаруживаются особенности, вызванные свечением с максимумом при 660 и 700 нм (рис. 3, кривая 2).

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что люминесценция иодистого свинца с примесью марганца в полосах 515 и 700 нм при лазерном возбуждении характеризуется разной температурной зависимостью. Если

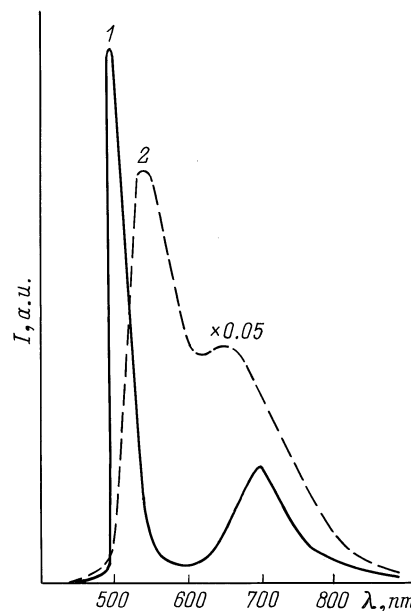


Рис. 3. Спектры ФЛ кристалла  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  при 85 (1) и 295 К (2).

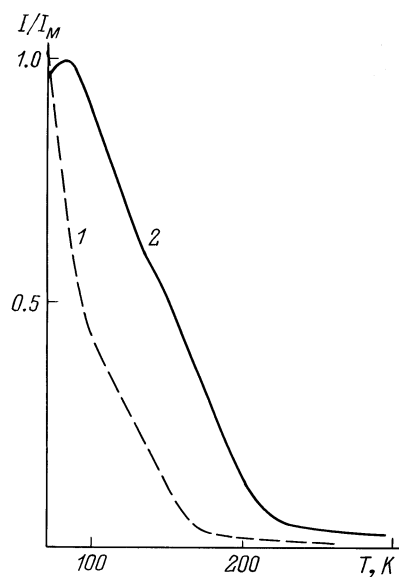


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности полос ФЛ 515 (1) и 700 нм (2) кристалла  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$ .

свечение в коротковолновой полосе резко ослабляется при повышении температуры от 85 до 180 К и при высших температурах проявляется слабо (кривая 1), то интенсивность излучения в длинноволновой полосе сначала до 95 К несколько возрастает и при высших температурах также сильно тушится (кривая 2).

Таким образом, из полученных результатов следует, что введение примеси марганца в  $\text{PbI}_2$  приводит к изменениям спектрального состава люминесценции в результате появления дополнительной полосы при лазерном возбуждении и перераспределение интенсивности в пользу длинноволновой полосы свечения при рентгеновском возбуждении. Аналогичные изменения в низкотемпературных спектрах излучения также обнаружены при активации  $\text{PbI}_2$  примесью  $\text{CdI}_2$ . Учитывая результаты работ [4–7], можно полагать, что ионы марганца внедряются в решетку иодистого свинца в двухвалентном состоянии. Свечение  $\text{Mn}^{2+}$  центров в полученном кристалле при низкой температуре не обнаруживается. Это, возможно, вызвано тем, что возбужденные состояния примесных ионов попадают в зону проводимости или примесь марганца не образует эффективных центров рекомбинации, способных конкурировать с центрами, характерными для матрицы [8].

В работах [9,10] полоса прикраевого излучения 512 нм  $\text{PbI}_2$  приписана центру  $I_2^-$ . Слабое свечение с максимумом около 495–500 нм связывается с излучательной релаксацией свободных экситонов. При облучении  $\text{PbI}_2$  светом, соответствующем зоно-зонному поглощению, при 77 К обнаруживается фотоиндуцированный сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), содержащий линию с  $g$ -фактором 2.009, который приписывается центру  $\text{Pb}^+$ . Центры одновалентного свинца в  $\text{PbI}_2$  образуются в результате захвата электронов на нерегулярных ионах  $\text{Pb}^{2+}$ , расположенных вблизи протяженных дефектов или в местах с оборванными связями между свинцом и иодом. Другой сигнал ЭПР, который является сложным и проявляет сверхтонкое взаимодействие, отождествляется с дыркой, захваченной на двух ионах  $I^-$  с образованием молекулярного иона  $I_2^-$  [10,11].

В моно- и поликристаллах  $\text{PbI}_2$  полоса излучения с максимумом около 715 нм имеет высокий квантовый выход преимущественно при возбуждении светом из области края поглощения. О генетической связи сигнала ЭПР с  $g = 2.009$  и красной полосы ФЛ свидетельствует их симбатная температурная зависимость в интервале 80–150 К [10]. Природа этой полосы, скорее всего, связана с дефектами, характерными для объемной части кристаллов, и это свечение, вероятно, возникает в рекомбинационном процессе. По этой причине свечение  $\text{PbI}_2$  в полосе 715 нм не обнаруживается в совершенных непримесных кристаллах при возбуждении их  $\text{N}_2$  лазером из области сильного собственного поглощения в приповерхностных слоях и обнаруживается в спектрах излучения при возбуждении образцов рентгеновскими квантами с большей проникающей способностью.

Учитывая результаты работы [10], это свечение можно было бы приписывать излучательным переходам  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в ионах  $\text{Pb}^{2+}$ , возникающих при рекомбинации дырок с электронными центрами  $\text{Pb}^+$ . При исследовании фотовольтаических свойств кристаллов  $\text{PbI}_2$  авторами [12] показано, что при температуре ниже 180 К этот материал является полупроводником  $n$ -типа. При температурах выше 180 К  $\text{PbI}_2$  характеризуется  $p$ -типом проводимости. Это обстоятельство дает основание предположить, что свечение в полосе 715 нм возникает при рекомбинации электронов с дырками, локализованными на ионах галоида по соседству с ионами  $\text{Pb}^+$ , ассоциированными с анионными вакансиями [13], которые всегда имеются в  $\text{PbI}_2$  в результате улетучивания иода при выращивании кристаллов [14], т.е. мы склонны считать, что свечения  $\text{PbI}_2$  в красной области спектра связано с  $\alpha$ -центрами [15]. Наличие в  $\text{PbI}_2$  примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с меньшим ионным радиусом, чем у иона  $\text{Pb}^{2+}$  [16], приводит к разупорядочению кристаллической решетки, а следовательно, к увеличению концентрации центров длинноволнового свечения как в объеме, так и в приповерхностных слоях активированных кристаллов.

Резкое температурное тушение коротковолновой полосы люминесценции  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  может быть вызвано термической делокализацией дырок с центров  $V_k$ -типа [8]. При этом часть дырок захватывается более глубокими центрами, что приводит к некоторому увеличению интенсивности длинноволнового свечения в интервале температур 85–95 К. Высокотемпературное тушение свечения с максимумом при 700 нм может быть вызвано как термически стимулированной делокализацией дырок с этих центров и их безызлучательной рекомбинацией на глубоких электронных центрах, так и ионными и фотохимическими процессами [2].

Свечение с максимумом в области 580–595 нм, характерное для приповерхностной части образцов и усиливающееся в  $\text{PbI}_2$  в процессе высокотемпературной обработки и действия лазерного облучения при комнатной температуре, возможно, связано с кислородом [17]. Это свечение также сильно ослабляется при повышении температуры кристаллов от 85 до 200 К.

При исследовании кинетических характеристик полученных кристаллов  $\text{PbI}_2$  в случае  $\beta$ -,  $\gamma$ - и рентгеновском возбуждения методами, описанными в [1,17], получены результаты, согласующиеся с данными работы [1]. Это дает основание полагать, что РЛ  $\text{PbI}_2:\text{Mn}$  в полосах 515–520 и 555 нм также характеризуется коротким временем высвечивания ( $\tau_1 \approx 0.5$  ns). Люминесценция кристаллов на основе  $\text{PbI}_2$  при комнатной температуре в области 500–800 нм с более длительным временем высвечивания ( $\tau_2 \approx 1.5 \cdot 10^{-5}$  s), возможно, связана с излучательной релаксацией экситонов, локализованных на дефектах.

## Список литературы

- [1] Волошиновский А.С.: Родный П.А., Кхудо А.Х. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 3. С. 428–431.
- [2] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. Львов: Вища школа, 1982. 148 с.
- [3] Бордун О.М., Бордун И.М., Новосад С.С. // ЖПС. 1995. Т. 62. № 6. С. 91–95.
- [4] Абрамишвили В.Г., Комаров А.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 68–73.
- [5] Бродин М.С., Гуца А.О., Деркач Б.Е. и др. // 1988. Т. 30. № 11. С. 3481–3483.
- [6] Абрамишвили В.Г., Комаров А.В., Рябченко С.М. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1129–1134.
- [7] Бродин М.С., Блонский И.В., Каратаев В.Н. // УФН. 1989. Т. 34. № 4. С. 526–531.
- [8] Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 295 с.
- [9] Arends J., Verwey J. // Phys. St. Sol. (b). 1967. Vol. 23. N 1. P. 137–145.
- [10] Ирдутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл–полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
- [11] Patankor A.V., Schneider E.E. // Phys. Chem. Sol. 1966. Vol. 27. N 3. P. 575–579.
- [12] Hagihara Takeshi, Nigata Shunji, Ayai Nobuoso // Jap. J. Appl. Phys. 1981. Vol. 20. N 5. P. 1003–1004.
- [13] Baltag I., Lefrant S., Miyut L., Mondescu R.P. // J. Luminescence. 1995. Vol. 63. P. 309–316.
- [14] Бродин М.С., Бобик В.А., Блонский И.В., Давидова Н.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 2. С. 403–408.
- [15] Парфянович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд-во, 1977. 208 с.
- [16] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
- [17] Аверкиев В.В., Болеста И.М., Кравчук И.М. и др. // УФЖ. 1980. Т. 25. № 8. С. 1392–1394.