

# Люминесценция ионов $Tl^+$ в кристалле $KZnF_3$

© Л.К. Аминов, С.И. Никитин, Н.И. Силкин, Р.В. Юсупов

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: Nikolai.Silkin@ksu.ru

Приводятся результаты исследований спектров люминесценции кристаллической системы  $KZnF_3:Tl^+$  в интервале энергий 4.75–5.9 eV при температурах 10–300 К и возбуждении в А-полосу поглощения (5.7–6.3 eV). При 300 К наблюдалась интенсивная полоса люминесценции с максимумом при 5.45 eV, соответствующая одиночным ионам  $Tl^+$ , замещающим позицию  $K^+$ . При  $T < 20$  К наблюдается интенсивная узкая линия с энергией 5.723 eV, которую мы приписываем бесфононному переходу  $^3\Gamma_{1u} - ^1\Gamma_{1g}$ , слабо разрешенному за счет сверхтонкого взаимодействия. Исследовалась также кинетика распада люминесценции в зависимости от температуры.

Основные характеристики спектра люминесценции удовлетворительно описываются в рамках стандартной полуклассической теории, основанной на принципе Франка–Кондона и эффекте Яна–Теллера для возбужденной *sp*-конфигурации иона  $Tl^+$  с использованием набора параметров, полученных нами ранее при описании спектров поглощения изучаемой системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-18037) и научно-образовательного центра КГУ REC-007.

Фторидные кристаллы со структурой перовскита, активированные ионами переходных металлов, являются перспективными материалами для твердотельных перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона [1–3]. Сравнительно недавно было показано, что кристаллы  $KMgF_3:Tl^+$  являются хорошими сцинтилляторами [4]. Активированные редкоземельными ионами фторидные кристаллы (например,  $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ ) благодаря их широкой области прозрачности находят применение в качестве активных сред перестраиваемых лазеров УФ-диапазона [5]. В работе [6] сообщалось о получении усиления в видимой и УФ-области на кристалле  $CsI:In(Tl)$ . В этой связи исследования фторидных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами, с целью выяснения их перспективности для лазеров УФ-диапазона являются актуальной задачей.

Первые исследования спектров поглощения и фотолюминесценции кристаллов  $KMgF_3:Tl^+$  [7–9] выявили сходство этих систем с хорошо изученными ранее щелочногалогенидными кристаллами с примесью ртутеподобных  $ns^2$ -ионов. Такие системы исследовались очень подробно и экспериментально, и теоретически начиная с 30-х годов прошлого столетия; результаты исследований суммированы в ряде известных обзоров (см., например, [10,11]). Поэтому теоретический анализ оптических спектров рассматриваемых нами систем можно проводить, используя хорошо разработанные методики. Так, рассчитанные формы А-полос поглощения ионов  $Tl^+$  в кристаллах  $KZnF_3$  и  $KMgF_3$  в диапазоне температур 10–300 К удовлетворительно согласовались с результатами экспериментальных исследований [12].

В настоящей работе приводятся основные результаты исследований люминесценции ионов  $Tl^+$  в кристалле  $KZnF_3$ .

## 1. Экспериментальные результаты

Кристаллы  $KZnF_3$ , активированные ионами  $Tl^+$ , были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера аналогично [12]. Концентрация ионов  $Tl^+$  в исследуемых образцах составляла 0.5 wt.% по шихте.

Спектры люминесценции и возбуждения были измерены при возбуждении ксеноновой лампой ДКсЭл-1000 с помощью монохроматоров МДР-6 (в канале возбуждения) и МДР-23 (в канале регистрации), измеренные спектры на аппаратную функцию не корректировались. При измерении кинетики люминесценции возбуждение осуществлялось лампой ДКСШ-150, работающей в импульсном режиме (длительность импульса  $\sim 30$  ns), для регистрации люминесценции использовался ФЭУ-106, работающий в режиме счета фотонов („мертвое“ время системы регистрации составляло 0.2  $\mu$ s). При измерениях в области температур 4.2–300 К был использован криостат CF-1204 фирмы Oxford-Instruments.

При возбуждении в А-полосу поглощения кристалла  $KZnF_3:Tl^+$  (рис. 1, а) при  $T = 300$  К наблюдается интенсивная полоса люминесценции с максимумом 5.45 eV (рис. 1, б). Спектр возбуждения данной полосы люминесценции практически совпадает со спектром А-полосы поглощения. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что полоса люминесценции с максимумом на 5.45 eV обусловлена одиночными ионами  $Tl^+$ .

При понижении температуры до 10 К в спектре люминесценции проявляется интенсивная бесфононная линия с энергией 5.723 eV (рис. 2). Анализ колебательной структуры позволяет выделить колебания с частотами 115 и 300  $cm^{-1}$ , находящимися в хорошем согласии с эффективными частотами фононов мод  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_3$  в основном состоянии, использованными нами в [12] при моделировании спектра поглощения кристалла  $KZnF_3:Tl^+$ .

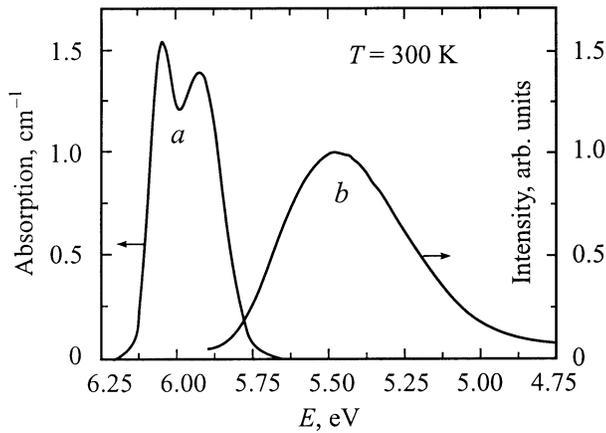


Рис. 1. Спектры поглощения (a) и люминесценции (b) кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Ti}^+$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

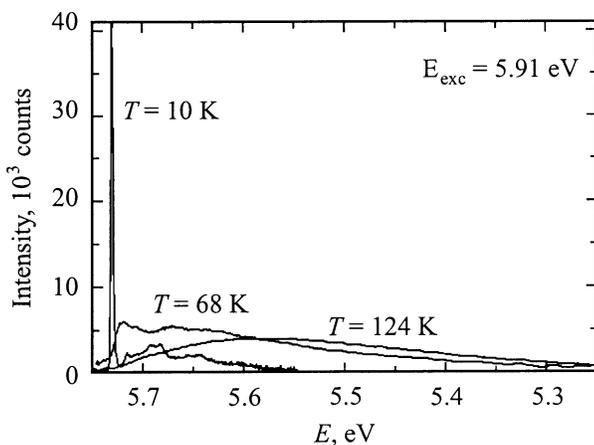


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Ti}^+$  при температурах 10, 68 и 124 K.

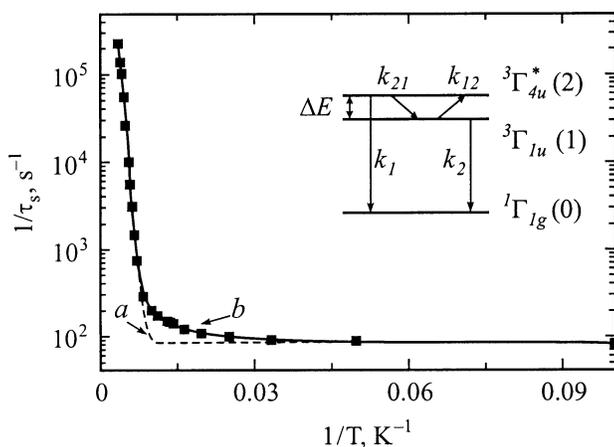


Рис. 3. Температурная зависимость времени жизни „медленной“ компоненты люминесценции кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Ti}^+$  при возбуждении в А-полосу поглощения, а также ее аппроксимация зависимостями (1) — a и (1), (9) — b. На вставке показана схема уровней энергии, использованная при анализе экспериментальных данных.

С целью определения энергетической структуры возбужденного состояния ионов  $\text{Ti}^+$  в исследуемом кристалле были выполнены измерения кинетики люминесценции. Были выявлены две характерные для ртутеподобных ионов компоненты люминесценции — быстрая и медленная [11]. Температурная зависимость времени жизни для медленной компоненты  $\tau_s(T)$  приведена на рис. 3. Анализ этой зависимости, как будет показано в разделе 2, можно проводить в рамках обычной трехуровневой модели [11], схематически изображенной на рис. 3. Для данной системы уровней люминесценция может быть обусловлена как переходами с уровня 2 непосредственно после возбуждения (быстрая компонента), так и переходами из состояний 2 и 3 после их термализации (медленная компонента). Вклады переходов из этих состояний в стационарные спектры люминесценции зависят от вероятностей переходов  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  и энергетического зазора между ними  $\Delta E$  (рис. 3). Здесь  $k_1$ ,  $k_2$  — скорости излучательных переходов из состояний 1, 2 в основное, а  $k_{21}$ ,  $k_{12}$  — скорости безизлучательных переходов между уровнями 1 и 2.

При обычно выполняющихся условиях  $k_1 \ll k_2 \ll k_{21}$  [11] температурная зависимость времени жизни медленной компоненты ( $\tau_s$ ) определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{k_1 + g k_2 \exp(-\Delta E/kT)}{1 + g \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (1)$$

где  $g$  — отношение кратностей вырождения релаксированных возбужденных состояний 2 и 1 ( $g = 2$ , см. далее) и  $\Delta E$  — энергетический зазор между этими состояниями. В области низких температур (10 K) время жизни медленной компоненты люминесценции определяется только вероятностью  $k_1$ , в кристалле  $\text{KZnF}_3:\text{Ti}^+$   $k_1 = 85 \text{ s}^{-1}$ . При аппроксимации экспериментальных данных были получены следующие величины параметров:  $k_2 = (7.1 \pm 0.1) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  и  $\Delta E = 0.146 \pm 0.002 \text{ eV}$ . Перейдем к обсуждению полученных результатов.

## 2. Обсуждение результатов

Спектры люминесценции, кинетика люминесценции примесных  $s^2$ -ионов в кристаллических матрицах, как и спектры поглощения этих центров, вполне удовлетворительно описываются в рамках полуклассической теории, в основе которой лежит принцип Франка–Кондона и эффект Яна–Теллера в возбужденной  $sp$ -конфигурации [10,11]. Во многих случаях, к которым относятся и изучаемые в настоящей работе системы, примесные центры в основном состоянии обладают кубической симметрией. При этом 12 состояний возбужденной  $sp$ -конфигурации центра с учетом кулоновского взаимодействия электронов, кубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия распределяются по четырем уровням —  $E_1(^3\Gamma_{1u})$ ,  $E_A(^3\Gamma_{4u}^*)$ ,  $E_B(^3\Gamma_{3u} + ^3\Gamma_{5u})$ ,  $E_C(^1\Gamma_{4u}^*)$  в порядке возрастания энергии.

Здесь  $\Gamma_\alpha$  — индексы неприводимых представлений группы октаэдра  $O_h$ , по которым преобразуются состояния, относящиеся к указанным уровням, а верхний индекс при  $\Gamma_\alpha$  указывает мультиплетность спиновых составляющих электронных состояний. Состояния  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ ,  ${}^1\Gamma_{4u}^*$  перемешиваются спин-орбитальным взаимодействием, что отмечается звездочкой в их обозначениях.

При учете смещения атомов из равновесных положений к электронной энергии примесного центра добавляется упругая энергия ( $H_L$ ) и энергия электронно-колебательного взаимодействия ( $H_{el}$ ). Последняя обычно рассматривается в линейном по смещениям решетки приближении и записывается в виде

$$H_{el}^{(1)} = \sum_{i=1-6} V_i Q_i, \quad (2)$$

где  $Q_i$  — „моды взаимодействия“, представляющие собой некоторые линейные комбинации смещений атомов решетки, преобразующиеся при поворотах и отражениях согласно неприводимым представлениям группы симметрии центра:  $\Gamma_{1g}(Q_1)$ ,  $\Gamma_{3g}(Q_2, Q_3)$  и  $\Gamma_{5g}(Q_4, Q_5, Q_6)$ . Для рассмотрения только одной возбужденной  $sp$ -конфигурации ограничение шестью модами взаимодействия в  $H_{el}^{(1)}$  является строгим; учет квадратичных по смещениям  $Q_i$  членов электронно-колебательного взаимодействия можно произвести без формального усложнения записи гамильтониана взаимодействия и матрицы энергии. Вид матрицы ( $H_{el}^{(1)} + H_{el}^{(2)}$ ) с исправлением некоторых неточностей, встречающихся в литературе при написании матрицы  $H_{el}^{(1)}$ , приведен в нашей предыдущей работе [12].

Упругая энергия, соответствующая модам взаимодействия, в основном состоянии обычно записывается в виде

$$H_L^{(g)} = \sum Q_i^2, \quad (3)$$

что подразумевает определенный выбор размерности „координат“  $Q_i$  и их масштаба, который может быть разным для трех типов колебаний  $\Gamma_{1g}$ ,  $\Gamma_{3g}$  и  $\Gamma_{5g}$ , поскольку эффективные частоты ( $\omega_i$ ) этих колебаний не обязаны быть одинаковыми. В возбужденной конфигурации

$$H_L^{(exc)} = a_1 Q_1^2 + a_2 (Q_2^2 + Q_3^2) + a_3 (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2), \quad (4)$$

где коэффициенты  $a_1, a_2, a_3$  учитывают возможное отличие эффективных частот в основной и возбужденной конфигурациях.

При учете  $H_{el}^{(1)}$  и  $H_L^{(exc)}$  возбужденные уровни  $E_A, E_B, E_C$  расщепляются, и возникает 12 поверхностей адиабатических потенциалов  $E_n(Q_1, \dots, Q_6)$ . Минимумы этих потенциалов представляют собой „релаксированные возбужденные состояния“, в которые после тепловой релаксации переходят центры, возбужденные излучением из основного состояния при сравнительно небольших значениях  $Q_i$

$$\langle Q_i^2 \rangle \approx kT_i^*/2 = (\hbar\omega/4) \coth(\hbar\omega/2kT). \quad (5)$$

Обычная люминесценция связана с переходами в основное состояние из релаксированных возбужденных состояний. Появление нескольких полос люминесценции связывается с тем, что после возбуждения оптические центры релаксируют в различные минимумы. В щелочно-галогидных кристаллах при возбуждении в  $A$ -полосу наблюдаются одна или две полосы  $A_T$  и  $A_X$ , первая из которых соответствует центрам с тетрагональной симметрией. Сосуществование двух типов минимумов на нижних поверхностях адиабатического потенциала  $E_1(Q_1, \dots, Q_6)$ ,  $E_A(Q_1, \dots, Q_6)$  иллюстрируется путем рассмотрения сечений этих поверхностей  $E(Q_2, Q_3)$  при остальных  $Q_i = 0$  [10,11]. Результаты рассмотрения удовлетворительно описывают эксперимент, если в электронно-колебательном взаимодействии преобладает связь с тетрагональными модами  $Q_2, Q_3$ , когда велик параметр  $b = \langle p_x | V_2 | p_x \rangle$  ( $p_x$  — возбужденная молекулярная орбиталь, подобная атомной  $6p_x$ -функции).

Анализ спектров поглощения в системах  $KMgF_3:Ti^+$  и  $KZnF_3:Ti^+$  показал, что в них преобладает взаимодействие с тригональными модами  $Q_4, Q_5, Q_6$ :  $c^2 \gg b^2$ , где  $c = \langle p_y | V_4 | p_z \rangle$  [8,12]. В этом случае естественно исследовать в качестве основного приближения минимумы функций  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  и систему эквипотенциальных поверхностей  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = \text{const}$ . Отметим, что если функции  $E(Q_2, Q_3) = \text{const}$  на плоскости  $Q_2, Q_3$  обладают тригональной симметрией  $C_{3v}$ , то поверхности  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = \text{const}$  обладают симметрией тетраэдра  $T_d$  в трехмерном  $Q_4, Q_5, Q_6$ -пространстве (инверсия в обычном пространстве оставляет точки  $(Q_4, Q_5, Q_6)$  неизменными, повороты четвертого порядка  $C_4, S_4$  представляются в  $Q$ -пространстве зеркальным поворотом  $S_4$  с осью  $Q_4, Q_5$  или  $Q_6$  и т.д.).

Мы провели такие расчеты для  $KZnF_3:Ti^+$ , используя полученные в предыдущей работе [12] параметры матрицы энергии возбужденной  $sp$ -конфигурации примесного центра иона  $Ti^+$ : средние положения полос поглощения  $E_A = 6.03$  eV,  $E_B = 7.2$  eV,  $E_C = 8.14$  eV; в дополнение к этому мы взяли в качестве невозмущенной энергии нижнего уровня этой конфигурации  $E_1({}^3\Gamma_{1u}) = 5.72$  eV, что приблизительно совпадает с положением бесфононной линии излучения. Параметры электронно-колебательного взаимодействия (в eV)

$$b^2 = 0.49, \quad b'^2 = 0.25, \quad c^2 = 1.69, \quad c'^2 = 1.$$

При ограничении тригональными искажениями центра  $Q_4, Q_5, Q_6$  параметры  $b, b'$  в расчеты, разумеется, не входят. Параметр, определяющий степень перемешивания состояний спин-орбитальным взаимодействием,  $R = \mu^2/\nu^2 = 7$ . Упругие константы  $a_i$  в (4) считались равными единице.

Приведем некоторые результаты вычислений уровней энергии  $E_n$   $sp$ -конфигурации центра  $Ti^+$  как функций смещений  $Q_4, Q_5, Q_6$  этого центра из равновесного кубического расположения. Мы полагали  $Q_4 = mQ, Q_5 = nQ, Q_6 = kQ$  с  $Q^2 = Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2$ , так что коэффициенты  $m,$

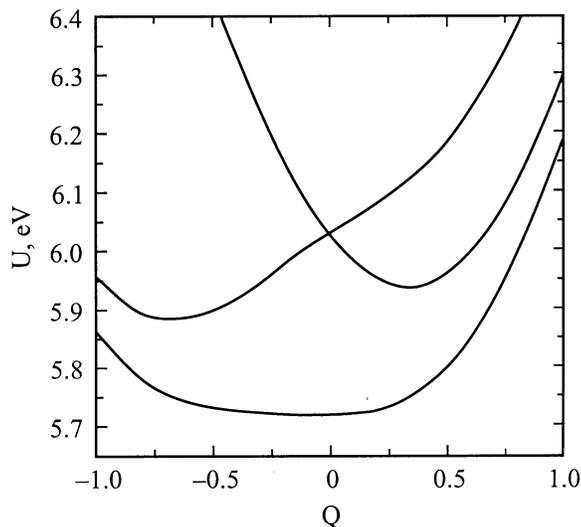


Рис. 4. Адиабатические потенциалы возбужденных состояний  ${}^3\Gamma_{1u}$  и  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ .

$n, k$  являются направляющими косинусами в пространстве  $(Q_4, Q_5, Q_6)$ .

На рис. 4 представлен спектр триплета  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  и синглета  ${}^3\Gamma_{1u}$  в виде функции величины тригональной деформации  $Q$ , определяемой направлением  $m = n = k$ . Триплет  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  расщепляется на синглет и дублет, и минимальная энергия дублета при  $Q = -0.67$  примерно соответствует абсолютному минимуму функции  $E_A(Q_1, \dots, Q_6) \approx 5.88$  eV. Основное оптически неактивное состояние  $sp$ -конфигурации  ${}^3\Gamma_{1u}$  обладает слабо выраженным минимумом энергии  $E_1(Q = 0) = 5.72$  eV; при температурах  $\sim 100$  К ( $0.01$  eV) флуктуации деформации комплекса, ответственные за уширение линии запрещенного перехода  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ , достигают значения  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} \approx 0.4$ . Таким образом, приближенно анализ люминесценции можно проводить на основе трехуровневой модели рис. 3, где второй возбужденный уровень — тригональный дублет, возникающий при расщеплении исходного кубического триплета  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ . Расчетный интервал между возбужденными уровнями  $\Delta E = E_A(Q_{\min}) - E_1 \approx 0.16$  eV удовлетворительно соответствует результатам эксперимента ( $0.146$  eV).

Картину люминесценции одиночных  $\text{Ti}^+$ -центров теперь можно представить следующим образом. Возбуждение центров происходит в сравнительно небольшой области значений  $Q$ , соответствующих флуктуациям деформаций в основном состоянии в пределах  $Q^2 \leq kT^*$ , где  $T^*$  выражается, как указано выше, через эффективную частоту, связываемую с деформациями типа  $\Gamma_{5g}$  в основном состоянии  ${}^1\Gamma_{1g}$  ( $\omega \approx 100$   $\text{cm}^{-1}$ ). При возбуждении в  $A$ -полосу заселяются состояния триплета  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  с энергиями вблизи  $6.03$  eV. В результате деформации возбужденного комплекса оптические центры релаксируют в указанное на рисунке состояние с минимумом энергии триплет, откуда часть

центров совершает дипольно-разрешенный (быстрый) люминесцентный переход в основное состояние. Другая часть центров за счет электронно-колебательного взаимодействия переходит в синглетное состояние  ${}^3\Gamma_{1u}$  и в результате обратной деформации вновь скатывается в точку  $Q = 0$  пространства  $Q_4, Q_5, Q_6$ , соответствующую минимуму энергии синглета. Излучательный переход с энергиями  $5.72$  eV из этого состояния разрешен лишь за счет некоторых слабых взаимодействий. Переход же из триплетного состояния сдвинут в сторону меньших энергий,  $E_{\min}(Q = -0.67) - Q^2 = 5.43$  eV, что неплохо согласуется с наблюдаемым положением полосы люминесценции при температурах порядка  $100$  К, когда люминесценция обусловлена в основном переходами из состояния  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ .

При температуре  $\leq 10$  К центры сосредотачиваются в непосредственной окрестности минимума состояния  ${}^3\Gamma_{1u}$ , и бесфононная линия ( ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ ), соответствующая переходу между двумя минимумами, имеет очень малую ширину и значительную пиковую интенсивность (рис. 2). С ростом температуры флуктуации  $Q$ , как уже отмечалось, быстро нарастают, „бесфононная“ линия уширяется и пик ее сдвигается в сторону более низких частот; при  $T \sim 100$  К оценочная ширина линии достигает величины порядка  $Q^2 \sim 0.16$  eV, и бесфононная линия перестает наблюдаться. Кроме того, с ростом температуры быстро растет вероятность обратных электронно-колебательных переходов  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^3\Gamma_{4u}^*$ , что приводит к уменьшению и интегральной интенсивности „запрещенной“ линии  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ . „Медленная“ люминесценция теперь — не прямой переход  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ , а высвечивание центров, попавших после возбуждения в метастабильное состояние  ${}^3\Gamma_{1u}$ , через активный уровень  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ , так что скорость такого процесса главным образом определяется скоростью перехода с поглощением фононов  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^3\Gamma_{4u}^*$ , приблизительно экспоненциально зависящей от обратной температуры,  $k_{12} = k_{21} \exp(-\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E$  — усредненный интервал между уровнями  $E_1({}^3\Gamma_{1u})$ ,  $E_A({}^3\Gamma_{4u}^*)$  (ср. с (1)).

Полоса люминесценции  ${}^3\Gamma_{4u}^* \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$  обладает заметной шириной даже при очень низких температурах. Поскольку начальное состояние соответствует минимуму энергии при  $|Q| = -0.67$ , конечное состояние отвечает крутому участку параболоида, изображающего адиабатический потенциал основного состояния  ${}^1\Gamma_{1g}$ , и небольшие флуктуации  $\delta Q$ , имеющиеся при любой температуре, приводят к существенному разбросу конечных энергий и заметной ширине полосы. С ростом температуры флуктуации увеличиваются, центры излучения в возбужденном состоянии занимают все возрастающую область в пространстве  $Q_4, Q_5, Q_6$  (в основном при больших  $Q$ ), полоса уширяется и максимум ее сдвигается в сторону более низких частот, поскольку с ростом  $Q$  в пределах  $\delta Q \sim kT$  интервал  $E_A({}^3\Gamma_{4u}^*, Q) - E({}^1\Gamma_{1g})$  уменьшается.

Запрещенный в электродипольном приближении переход  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$  разрешается, например, при учете смешивания к  ${}^3\Gamma_{1u}$ -состоянию  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  и  ${}^1\Gamma_{4u}^*$ -состояний посредством сверхтонкого взаимодействия, главный вклад в которое составляет контактное взаимодействие  $6s$ -электрона иона  $Pt^+$  со спином его ядра. Этот механизм рассматривался ранее в работах [13,14]. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия имеет вид [15]

$$H_{nf} = g_s \mu_B \gamma_n I \cdot N$$

$$= \sum \left\{ (1-s)/r^3 + 3r(s \cdot r)/r^5 + (8\pi/3)s\delta(r) \right\}, \quad (6)$$

и его матричный элемент между состояниями  ${}^3\Gamma_{1u}$  и  ${}^1\Gamma_{4u}^*$  отличен от нуля. Например (выпишем здесь лишь контактный вклад)

$$\langle {}^1\Gamma_{4u}, z | N_z(\text{cont}) | {}^3\Gamma_{1u} \rangle$$

$$= (8\pi/3\sqrt{6}) \langle Z_+ | \delta(r) | Z_- \rangle \langle S_0 | s_z | S_z \rangle$$

$$= (8\pi/3\sqrt{6}) R_{6s}^2(0), \quad (7)$$

где  $|Z_{\pm}\rangle = (1/\sqrt{2})(|s p_z\rangle \pm |p_z s\rangle)$ ,  $|s\rangle$ ,  $|p_z\rangle$  — одночастичные  $6s$ -,  $6p_z$ -орбитали,  $R_{6s}$ ,  $R_{6p}$  — их радиальные части,  $|S_{0,z}\rangle = (1/\sqrt{2})(|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle)$  — спиновые функции [11]. Эффективная величина  $A$  сверхтонкого взаимодействия для иона  $Pt^+$  ( $H_{nf} = AI \cdot S$ ) составляет величину порядка  $1-3 \text{ см}^{-1}$  (см., например, [13]), и вероятность излучения из метастабильного уровня можно оценить как

$$w({}^3\Gamma_{1u}) \approx [A/(E_A - E_1)]^2 \cdot w({}^3\Gamma_{4u}^*) \sim 10^{-6} \cdot w({}^3\Gamma_{4u}^*), \quad (8)$$

что приблизительно совпадает со следующим из измерений кинетики люминесценции отношением скоростей излучательных переходов  $k_1/k_2$ .

Выше уже отмечалось, что температурная зависимость медленной компоненты люминесценции неплохо описывается формулой (1) (рис. 3, а). Заметное расхождение с экспериментом наблюдается на изломе графика, при температурах  $20 < T < 140 \text{ К}$ . Возможно, что в этой области температур становится существенным другой механизм разрешения переходов из состояния  ${}^3\Gamma_{1u}$ , за счет взаимодействия электронов с либрационными  $\Gamma_{4g}$ -колебаниями [16]. Этот механизм приводит к температурной зависимости скорости излучательного перехода, и коэффициент  $k_1$  в (1) можно представить в виде суммы двух вкладов

$$k_1(T) = k_{10} + k_{1d} \coth(\hbar\omega/2kT), \quad (9)$$

где  $\omega$  — частота  $\Gamma_{4g}$ -моды. Введение дополнительных параметров позволяет хорошо описать зависимость  $\tau_s(T)$  во всем температурном диапазоне (рис. 3, б), однако сама оценка параметров  $k_{10}$ ,  $k_{1d}$ ,  $\omega$  становится менее определенной.

Таким образом, простая теория качественно описывает основные особенности люминесценции в рассматриваемой системе. Положение линий люминесценции одиночных центров  $Pt^+$  вполне удовлетворительно количественно описывается с помощью параметров электронно-колебательного взаимодействия, полученных при интерпретации спектров поглощения этих центров.

Отметим в заключение, что нами также были выполнены исследования оптических свойств кристаллов  $KMgF_3:Pt^+$ . И если результаты наших измерений  $A$ -полосы поглощения [12] в основном совпали с результатами предыдущих исследований этой системы [7,8], то в спектрах люминесценции при низких температурах в отличие от сообщенных ранее результатов [9] была обнаружена интенсивная бесфононная линия. Результаты этих исследований и их теоретическая интерпретация в настоящее время готовятся к публикации.

## Список литературы

- [1] М.В. Митягин, С.И. Никитин, Н.И. Силкин, А.П. Шкадаревич, Ш.И. Ягудин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 6, 1512 (1990).
- [2] K.R. German, U. Durr, W. Kunzel. Opt. Lett. **11**, 12 (1986).
- [3] L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, D. Bahnek, A.M. Johnson. Opt. Lett. **8**, 371 (1983).
- [4] C. Furetta, C. Bacci, B. Rispoli, C. Sanipoli, A. Scacco. Radiat. Protect. Dosim. **33**, 107 (1990).
- [5] M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. J. Mod. Opt. **40**, 1, 1 (1993).
- [6] G.P. Pazzi, M.G. Baldecchi, P. Fabeni, R. Linari, A. Ranfagni. Optics Communications **43**, 12, 405 (1982).
- [7] A. Scacco, S. Fioravanti, M. Missori, U.M. Grassano, A. Luci, M. Palumbo, E. Giovenale, N. Zema. Phys. Chem. Solid. **54**, 1035 (1993).
- [8] T. Tsuboi, A. Scacco. J. Phys. Condens. Matter **7**, 9321 (1995).
- [9] A. Scacco, S. Fioravanti, U.M. Grassano, N. Zema, M. Nikl, E. Mihokova, V. Hamplova. Phys. Chem. Solid. **55**, 1-7 (1994).
- [10] A. Ranfagni, P. Mugnai, M. Bacci, G. Vikiani, M.P. Fontana. Adv. Phys. **32**, 905 (1983).
- [11] P.W.M. Jacobs. J. Phys. Chem. Solid. **52**, 35 (1991).
- [12] L.K. Aminov, A.V. Kosach, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, R.V. Yusupov. J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6247 (2001).
- [13] Y. Merle d'Aubigne. Le Si Dang. Phys. Rev. Lett. **43**, 14, 1023 (1979).
- [14] А.Ф. Эллервез, А.И. Лайсаар, А.-М.А. Опер. Письма в ЖЭТФ **33**, 24 (1981).
- [15] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972).
- [16] S. Asano. Phys. Stat. Sol. (b) **105**, 613 (1981).