

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ Sn^{2+} -ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}_3\text{VII}$

*В. Н. Вишнеvский, А. С. Волошиновский, И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло
и З. А. Ханжо*

Изучены спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции Sn^{2+} -центров в перовскитоподобных кристаллах $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}(\text{O}_h)$ и $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}(D_{2h})$ в температурном интервале 4,2—350 К. Показано, что А- и С-полосы поглощения расщеплены на две и три компоненты соответственно, как и в кубических щелочно-галогидных кристаллах. Излучение Sn^{2+} -центров сосредоточено в одной и двух полосах соответственно. По температурной зависимости расщепления А-полосы поглощения определены параметры кристаллов, характеризующие взаимодействие с Sn^{2+} -центрами. Закономерности в спектрах поглощения и люминесценции объясняются эффектом Яна—Теллера.

Исследования ртутеподобных центров в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) позволило выяснить в некоторой мере причины расщепления энергетических уровней возбужденных состояний примеси, а также объяснить закономерности в спектрах излучения. Наиболее часто применяемая интерпретация экспериментальных результатов в терминах эффекта Яна—Теллера (ЭЯТ) стала более убедительной после теоретических работ Ранфагни [1] о сосуществовании нескольких типов ян-теллеровских минимумов на адиабатической поверхности возбужденного ${}^3T_{1u}$ -состояния и их экспериментального подтверждения в работах [2, 3]. Факт существования ян-теллеровских минимумов имеет довольно общий характер, и даже микроскопические возмущения (катионная вакансия, чужеродный ион и т. д.) не нарушают симметрию ян-теллеровских равновесных конфигураций [4, 5]. При приложении внешнего возмущения — одноосного сжатия — происходит стабилизация одного из излучающих минимумов. Интересными оказались исследования ртутеподобных центров в низкосимметричных матрицах. И в этом случае наблюдаемые явления можно объяснить, исходя из электронно-колебательного взаимодействия [6].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований люминесцентных свойств Sn^{2+} -центров в кристаллах $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}_3\text{VII}$ (А—Сs, К; В—Са; С—Сl), дающие возможность изучать роль окружения различной симметрии на величину расщепления энергетических уровней примесных центров.

Монокристаллы выращивались из расплава методом Стокбаргера из сырья марки «ОсЧ». Концентрация активатора в расплаве составляла $5 \cdot 10^{-5} \div 6,4 \times 10^{-3}$ а. д. Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции измерялись на спектрофотометрической установке, смонтированной на базе двойного монохроматора ДМР-4. Спектр возбуждения фотолюминесценции строился с учетом одинакового количества падающих на кристалл возбуждающих квантов, а спектр фотолюминесценции — с учетом селективности установки. Препарирование образцов осуществлялось в сухой камере из-за гигроскопичности кристаллов.

1. $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$. Кристаллы CsCaCl_3 принадлежат к семейству перовскитов и имеют кубическую структуру при температурах $T > 98$ К. При температуре $T = 98$ К происходит фазовый переход $\text{O}_h \rightarrow D_{4h}$ [7, 8]. Возможность введения примеси без возникновения вакансий для компенсации заряда, т. е. с сохранением кубического окружения, делает изучаемый кристалл удобным модельным

объектом для исследования эффекта Яна—Теллера, детально изученного в случае кубических ЦГК. Одновременно такие системы с фазовыми переходами позволяют изучать влияние изменения симметрии кристаллического поля на параметры примесного центра. Ионы примеси Sn^{2+} ($R_{\text{Sn}^{2+}} = 1.02 \text{ \AA}$), заменяя ионы Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$), занимают центры октаэдров, в вершинах которых находятся ионы галоида. Последнее позволяет считать, что симметрия примесного центра (Sn^{2+}) для высокотемпературной фазы CsCaCl_3 будет кубической (O_h).

Результаты исследования люминесцентных характеристик кристалла $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$ приведены на рис. 1 и 2. В спектрах возбуждения фотолюминесценции четко наблюдаются *A*-, *B*- и *C*-полосы возбуждения фотолюминесценции (поглощения), обычно сопоставляемые с соответствующими переходами в ионе Sn^{2+} [^{2, 4-6}] (рис. 1, кривые 1, 2). При возбуждении в каждой из полос возникает одна полоса излучения (рис. 1, кривые 1', 2'). Наблюдаемая структура полос, их температурная зависимость интенсивности и положения находят свое объяснение в рамках ЭЯТ.

Ограничимся анализом *A*-полосы поглощения (рис. 2), подтверждающим вышесказан-

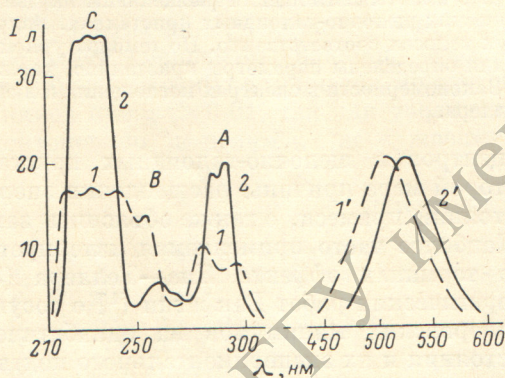


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции (1', 2') и спектр возбуждения фотолюминесценции (1, 2) для кристалла $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$.

1, 1' — 293, 2, 2' — 4.2 К.

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности *A*-полосы возбуждения фотолюминесценции кристаллов $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$.

1 — 293, 2 — 173, 3 — 77, 4 — 35, 5 — 4.2 К.

ное. *A*-полоса поглощения (возбуждения фотолюминесценции) расщеплена на две компоненты (третья компонента вследствие «слипания» не проявляется). Энергетическая разность между компонентами при понижении температуры уменьшается, длинноволновая компонента *A*-полосы поглощения более чувствительна к изменению температуры: при понижении температуры ее интенсивность возрастает и при температуре 90 К происходит обращение интенсивностей.

В работе [9] обсуждается вопрос проявления эффекта Яна—Теллера в матрицах со структурным фазовым переходом по мягкой моде. В этом случае происходит увеличение ян-теллеровской энергии стабилизации центра около температуры структурного фазового перехода за счет усиления вклада от мягкой ветви колебаний. Исследования люминесцентных свойств $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$ в области фазового перехода (98 К) не позволили выявить изменений в оптических параметрах примесного центра.

2. $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$. Монокристаллы KCaCl_3 , имеющие структуру перовскита, в исследуемом температурном интервале имеют симметрию D_{2h} .

Изменение симметрии от кубической к ромбической обусловлено разворотом октаэдров на небольшой угол.

Спектры возбуждения фотолюминесценции и излучения кристалла $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ представлены на рис. 3. Структура A -, B - и C -полос возбуждения фотолюминесценции (поглощения) аналогична таковой для кристалла $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$. Температурная зависимость интенсивности A -полосы возбуждения фотолюминесценции, приведенная на рис. 4, выявляет особенности, свойственные ЭЯТ. Спектр излучения характерен наличием двух полос, интенсивности которых при изменении температуры ведут себя по-разному. Аналогичные температурные зависимости полос излучения свойственны для целого ряда фосфоров типа KJ-Tl [10], а сами полосы излучения приписываются переходам из стабильных ян-теллеровских минимумов, отвечающих тетрагональному (A_T) и тригональному (A_x) искажению анионного окружения примеси. Поэтому полосы излучения кристаллов $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ 410 и 478 нм следует рассматривать как A_T - и A_x -полосы соответственно.

3. Обсуждение результатов. Как в кристаллах $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$, имеющих симметрию O_h и претерпевающих фазовый переход к D_{4h} при $T =$

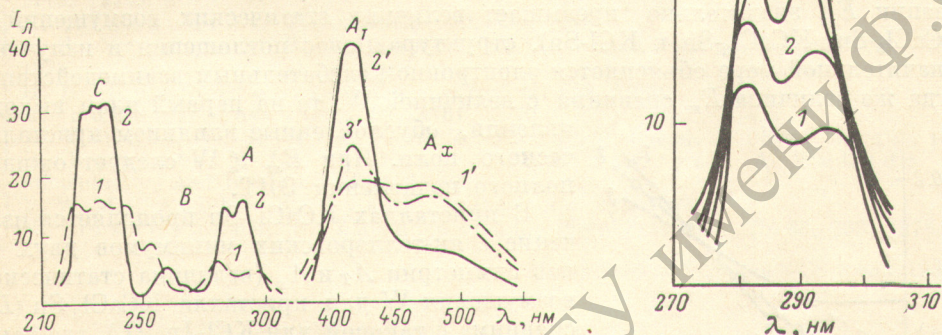


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции ($1'$, $2'$, $3'$) и спектр возбуждения фотолюминесценции (1 , 2) для кристалла $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$.

1 , $1'$ — 293; 2 , $2'$ — 4.2; 3 — 77 К.

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности A -полосы возбуждения фотолюминесценции кристаллов $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$.

1 — 293, 2 — 160, 3 — 77, 4 — 40, 5 — 4.2 К.

$=98$ К, так и в $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$, имеющих симметрию D_{2h} и в которых, казалось бы, ЭЯТ должен отсутствовать, анализ структуры полос поглощения и излучения свидетельствует в пользу наличия ЭЯТ. Наиболее характерное доказательство вышесказанного: изменение величины расщепления A -полосы поглощения пропорционально \sqrt{T} (рис. 5). Наблюдаемое расщепление A -полосы поглощения хорошо описывается уравнением [13]

$$\Delta E_A(T) = \Delta E_A(0) \left(\text{cth} \frac{h\nu_3}{2kT} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где ν_3 — эффективная частота колебаний решетки, $\Delta E_A(0)$ — величина расщепления A -полосы при $T=0$ К. Численные значения параметров $\Delta E_A(0)$ и ν_3 для $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$, $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ и KCl-Sn [11] приведены в таблице. Для интерпретации полученных значений ν_3 необходимо знание дисперсионных кривых фононов. Значения ν_3 , полученные на основании анализа температурной зависимости A -полосы поглощения (возбуждения фотолюминесценции), нужно рассматривать как полуэмпирические параметры, которые отображают вклад всех колебаний решетки в расщепление.

Наряду с выражением (1) прямолинейный участок кривых, представленных на рис. 5, можно описать выражением

$$\Delta E_A(T) = W + bT^{1/2}, \quad (2)$$

Численные значения параметров Sn^{2+} -центров,
определенных с кривых рис. 5

Параметры	$\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$	$\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$	KCl-Sn^*
$\Delta E_A(O)$, эВ	0.078	0.098	0.124
$\nu_{\text{э}}$, см^{-1}	70	86	165
W , эВ	0.017	0.043	0.095
$E_{\text{ат}}$, эВ	0.95	0.60	0.87
$E_{\text{ат}}/W$	55	13	10

* Параметры для кристаллов KCl-Sn взяты из графиков работы [11].

где величина W , входящая в уравнение, обусловлена статическим кристаллическим полем. Значения величины W для указанных выше кристаллов, а также ян-теллеровская энергия стабилизации $E_{\text{ат}}$, оцененная как половина величины стоксовского сдвига [12], приведены в таблице. Из анализа величин, приведенных в таблице, следует, что в случаях, когда ян-теллеровская энергия стабилизации $E_{\text{ат}}$ значительно превышает величину статических возмущений W ($\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$, $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ и KCl-Sn), структура полос поглощения и излучения в значительной мере объясняется электронно-колебательным взаимодействием. Когда же величина $E_{\text{ат}}$ сравнима с величиной W , то на первый план выходят

явления, обусловленные влиянием кристаллического поля. При $E_{\text{ат}} \ll W$ следует ожидать полного подавления ЭЯТ.

В кристаллах $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ проявляется излучение с ян-теллеровских минимумов двух типов симметрии A_T и A_x (величина статического возмущения W для кристалла $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$ (D_{2h}) сравнима с таковой для KCl-Jn (O_h), где также наблюдается A_T - и A_x -излучение [13]). В кристаллах же KCl-Sn абсолютным излучатель-

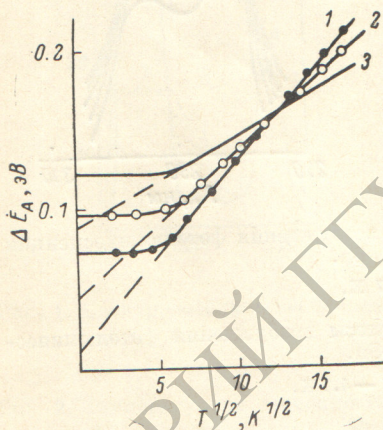


Рис. 5. Зависимость величины расщепления A -полосы поглощения (возбуждения фотолюминесценции) от температуры для разных кристаллов.

1 — $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$, 2 — $\text{KCaCl}_3\text{-Sn}$, 3 — KCl-Sn .

ным минимумом является тетрагональный минимум A_T , а наличие двух компонент излучения (A_{Tz} и A_{Tp}) обусловлено влиянием вакансии на релаксирующий излучающий минимум [14]. Таким образом, при увеличении статического возмущения (наличие вакансии) происходит стабилизация одного из излучающих минимумов [14].

Наличие одной полосы излучения в кристаллах $\text{CsCaCl}_3\text{-Sn}$, видимо, связано с особенностями взаимодействия примесного центра с колебаниями различного типа. Не исключена возможность сильного перекрытия двух полос излучения, соответствующих переходам из двух типов минимумов (A_T и A_x). Значительное стоксовское смещение полосы излучения является результатом сильного взаимодействия Sn^{2+} -центров с A_{1g} -колебаниями.

Для объяснения электронно-колебательных взаимодействий в кристаллах, имеющих симметрию D_{2h} и ниже или другие статические возмущения, нужно предположить, что величина расщепления энергетических уровней возбужденных состояний примесных центров недостаточна для подавления ЭЯТ. Возбужденный энергетический уровень остается псевдовырожденным (что позволяет применять теорию ЭЯТ, как и в случае полного вырождения). В рассматриваемом случае низкосимметрические возмущения W меньше ян-теллеровского расщепления $E_{\text{ат}}$ (см. таблицу) и поэтому не снимают его, а только модифицируют. Низкосимметрические компоненты кристаллического поля приводят

к стабилизации одного из ян-теллеровских минимумов, вследствие чего наблюдается излучение из одного типа минимумов (A_T в кристаллах KCl-Sn [14]). Низкосимметрические поля кристаллов $A^{\text{IV}}B^{\text{II}}C_3^{\text{VI}}$ типа перовскита, обусловленные искажением кубической решетки, следует рассматривать при решении задачи электронно-колебательного взаимодействия как возмущения по сравнению с ЭЯТ. Малые значения W по сравнению с величиной $E_{\text{ят}}$ не только не подавляются, но, наоборот, усиливаются электронно-колебательным взаимодействием, что и способствует проявлению ЭЯТ.

Литература

- [1] M. Bacci, A. Ranfagni, M. P. Fontana, G. Viliani. *Phys. Rev.*, **B11**, 3052, 1975.
- [2] M. Trinkler, L. S. Zolovkina. *Phys. Stat. Sol.*, (b) **79**, 49, 1977.
- [3] Le Si Dang, R. Romestein, Y. M. d' Aubigne, A. Fukuda. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 1539, 1977.
- [4] М. Ф. Тринклер, П. Э. Тринклер, А. Э. Калнинь. *Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. н.*, № **3**, 75, 1978.
- [5] М. Ф. Тринклер, П. Э. Тринклер. *Опт. и спектр.*, **46**, 91, 1979.
- [6] В. Н. Вишневский, Н. С. Пидзырайло. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **43**, 1112, 1979.
- [7] K. Alexandrov. *Ferroelectrics*, **19**, 436, 1978.
- [8] А. Е. Усанов. Ю. В. Яблоков, К. С. Александров. *ФТТ*, **21**, 2504, 1979.
- [9] Н. Н. Кристофель. *Опт. и спектр.*, **47**, 609, 1980.
- [10] A. Fukuda. *Phys. Rev.*, **B1**, 4161, 1970.
- [11] T. Tsuboi, K. Oyata, P. W. M. Jacobs. *Canad. J. Phys.*, **53**, 192, 1975.
- [12] R. Romestein, Le Si Dang, Y. M. d' Aubigne, A. Fukuda. *Semiconductors and Insulators*, **3**, 175, 1978.
- [13] P. W. M. Jacobs, K. Oyata. *J. Phys.*, **C8**, 851, 1975.
- [14] V. Hizhnyakov, S. Zazubovich. *Phys. Stat. Sol.*, (b) **86**, 733, 1978.

Поступило в Редакцию 28 июля 1980 г.