

УДК 535.37 : 537

© 1991

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Mn-ЦЕНТРОВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ Cs_2CdI_4

И. М. Болеста, Ю. М. Фургала

Исследованы люминесцентные характеристики Mn-центров в кристаллах Cs_2CdI_4 в температурном интервале 100—450 К. Установлено, что в кристаллах Cs_2CdI_4 ионы марганца образуют два типа центров свечения, излучение которых наблюдается при 541 и 700 нм. Спектральные характеристики полос свечения, а также температурные зависимости их интенсивностей чувствительны к фазовым переходам в этих кристаллах, что позволяет использовать Mn-центры для изучения природы фаз и характера фазовых переходов в кристаллах.

В кристаллах типа A_2BX_4 наблюдаются фазовые переходы (ФП), природа и характеристики которых изучаются широким комплексом физических методов. В работе исследуются ФП в кристаллах Cs_2CdI_4 по изменению параметров примесных центров люминесценции, которые, как известно, весьма чувствительны к внешнему окружению, изменяющемуся при ФП. Исследовались кристаллы, выращенные методом Бриджмена в эвакуированных кварцевых ампулах из предварительно очищенных солей CsI и CdI_2 , взятых в стехиометрическом отношении. В роли примеси использовался марганец, ко-

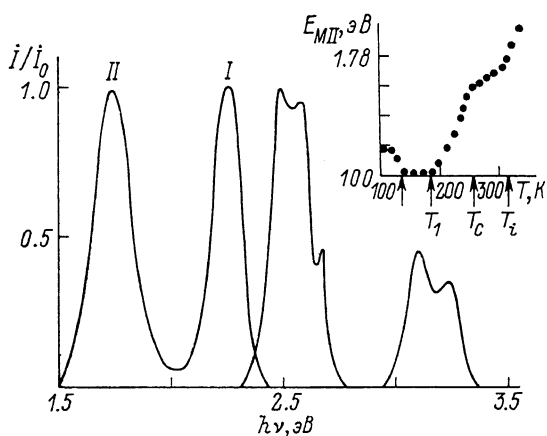


Рис. 1. Спектр люминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) кристаллов Cs_2CdI_4 при $T=100$ К.

На вставке — температурная зависимость спектрального положения максимума полосы II, возбужденной светом лазера ЛГИИ-21 ($h\nu=3.68$ эВ).

торый вводился в виде соли MnI_2 в шихту. Концентрация примеси в исследуемых образцах определялась спектральным анализом и составляла 0.1 %. Выбор активатора обусловлен тем, что ионы марганца люминесцируют во множестве соединений, и их спектрально-кинетические свойства изучены достаточно подробно.

Люминесцентные свойства Mn-центров исследовались в температурном интервале 100—450 К, который охватывает температуры ФП в Cs_2CdI_4 . В чистых кристаллах Cs_2CdI_4 в исследуемом диапазоне температур свечение не наблюдается. Примесь марганца обуславливает возникновение двух полос свечения с максимумами при 541 (I) и 720 нм (II) при 100 К (рис. 1, кривая 1). Обе полосы свечения возбуждаются светом из области собственного поглощения, а также в ряде полос из области 360—520 нм (рис. 1, кривая 2), которые генетически связаны с переходами между уров-

ниями электронной конфигурации $3d^5$ ионов Mn^{2+} . Установлено, что в температурном диапазоне 100—450 К спектральное положение максимума полосы *I* не изменяется, тогда как положение максимума полосы *II* весьма чувствительно к температуре образца. В зависимости $h\nu_{\max}=f(T)$ этой полосы (вставка на рис. 1) наблюдаются изломы при температурах 332, 260, 184 и 135 К, а в интервалах между указанными значениями температур положение максимума полосы *II* изменяется плавно. Приведенные выше температуры (кроме $T=135$ К), согласно данным работ [1, 2], являются температурами ФП Cs_2CdI_4 , в котором реализуется такая последовательность фаз: выше $T_i=332.4$ К Cs_2CdI_4 существует в параэлектрической фазе со структурой $\beta-K_2SO_4$, в интервале T_i-T_c ($T_c=259.6$ К) существует несоизмерная фаза (НФ), а ниже T_c существуют сегнетоэластические (СЛ) фазы — моноклинная в области T_c-T_1 ($T_1=183.5$ К) и триклинная при $T < T_1$.

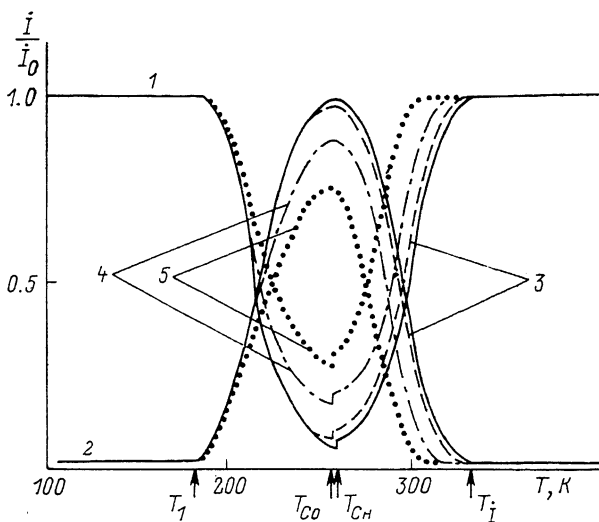


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности свечения полос *I* (541 нм) (1) и *II* (700 нм) (2) при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (штриховые линии) при различных скоростях: 1 (3), 4 (4), 10 К/мин (5).

Обнаружено, что весьма чувствительным параметром к ФП и структуре фаз является также интенсивность I обеих полос свечения при внутри-центровом возбуждении. При $T=100$ К в спектре ФЛ доминирует полоса *I*, интенсивность которой I_0 является постоянной в триклинной СЛ фазе (до $T_1=184$ К). В моноклинной СЛ фазе наблюдается тушение полосы *I*, описываемое формулой Мотта

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_A/kT)} \quad (1)$$

с энергией активации $E_A=0.31 \pm 0.01$ эВ. При $T_c=260$ К (ФП 1-го рода) наблюдается скачок интенсивности (5 % от I_0). В НФ наблюдается разгорание полосы *I*, описываемое обратной формулой Мотта

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{C} \exp(E_B/kT)} \quad (2)$$

с энергией активации $E_B=0.70 \pm 0.01$ эВ. Выше T_i интенсивность полосы *I* восстанавливается до уровня свечения в триклинной СЛ фазе и также не зависит от температуры (рис. 2, кривая 1).

Интенсивность полосы *II* в триклинной СЛ фазе и парафазе также не зависит от температуры и является незначительной (по сравнению с интенсивностью полосы *I*). Температурный ход интенсивности этой полосы

в моноклинной СЛ фазе и НФ является противоположным аналогичной зависимости полосы I (рис. 2, кривая 2): возгорание интенсивности в СЛ фазе и тушение в НФ описываются соответственно формулами (2) и (1) с энергией активации $E_A=0.30 \pm 0.01$ и $E_B=0.70 \pm 0.01$ эВ. При этом суммарный выход (т. е. сумма интенсивностей обеих полос люминесценции) является постоянным в исследуемом диапазоне температур.

Параметры АТГ люминесценции $\text{Cs}_2\text{CdI}_4\text{—Mn}$

dT/dt , К/мин	$\Delta T_{\text{НФ}}$, К	$\Delta T_{\text{СЛ}}$, К
1	3	16
4	10	55
10	22	72

охлаждении T_{Co} и нагревании T_{CH} разделены интервалом $\Delta T = T_{\text{CH}} - T_{\text{Co}} = 1.5$ К (рис. 2). Форма АТГ в НФ и моноклинной СЛ фазе различна и соответствует типам гистерезиса «параллелограмм» (НФ) и «диэлектрическая память» (СЛ фазы), обнаруженным в окрестностях точки Кюри для K_2SeO_4 [3] и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [4]. Параметры наблюдаемого АТГ зависят от скорости охлаждения образца dT/dt : увеличение dT/dt вызывает в НФ возрастание величины гистерезиса $\Delta T_{\text{НФ}}$, а в СЛ фазе — диапазона температур, в котором существует гистерезис (см. таблицу).

Существование в спектре ЛМ двух полос со столь различными характеристиками объясняется существованием двух типов центров свечения. Один из них формируют ионы Mn^{2+} , замещающие ионы Cd^{2+} в центрах тетраэдров, в вершинах которых находятся анионы (т. е.

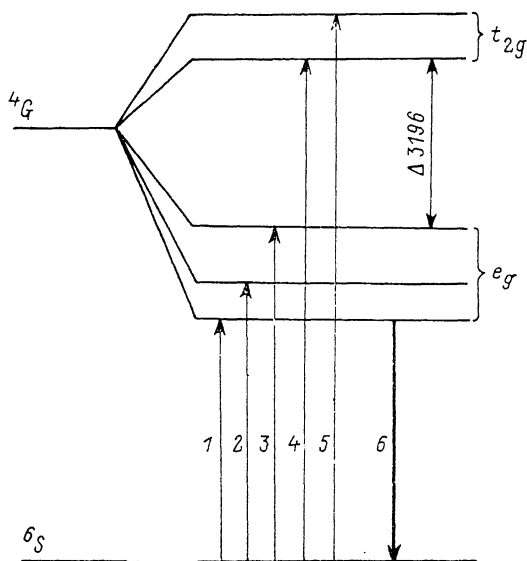


Рис. 3. Схема расщепления уровней электронной конфигурации иона Mn^{2+} в тетраэдрическом поле.

Энергии переходов (см^{-1}): 1 — 20450, 6 — 21008, 3 — 21929, 4 — 25125, 5 — 26178, 6 — 18485.

центры типа $[\text{Mn}^{2+}\text{I}_4]^{2-}$. Электронной конфигурации $3d^5$ ионов Mn^{2+} соответствует основной терм 6S , который в тетраэдрическом поле лигандов не расщепляется. Пятикратно вырожденные уровни первого возбужденного термина 4G в тетраэдрическом поле расщепляются на уровни, вырождение которых снимается за счет спин-орбитального взаимодействия [5]. При этом переходы из основного на возбужденные уровни обуславливают полосы возбуждения, а переход из наиболее низкого возбужденного состояния в основное — свечение центров $[\text{Mn}^{2+}\text{I}_4]^{2-}$ (рис. 3). Стабильность спектрального положения полосы I объясняется неизменностью тетраэдрических анионных комплексов, которые при ФП не деформируются, а упорядочиваются посредством разворотов [6].

Формирование другого типа центров свечения нами связывается с замещением ионов Cs_I^+ ионами Mn^{2+} . Компенсация избыточного заряда может быть осуществлена, например, вакансией в подрешетке ионов Cs_I^+ . Поэтому центры свечения, обуславливающие ЛМ в области 700 нм, являются сложными и представляют собой ассоциаты примеси и собственного дефекта решетки. Параметры таких ассоциативных центров (напри-

мер, равновесное состояние между компонентами) должны существенно изменяться, поскольку при ФП в кристаллах данного типа происходит смещение ионов Cs^+ [6]. При этом различный знак смещения максимума полосы II в температурных интервалах 100—184 и 184—450 К соответственно может свидетельствовать об изменении вида деформации центра ЛМ (сжатие, растяжение), а $d(h\nu_M)/dT$ — величину смещения.

АТГ в НФ может быть объяснен переходом кристалла в метастабильное состояние, связанное с «пиннингом» солитонной структуры на неоднородностях кристаллической решетки. «Зацепление» модулированной структуры за дефекты решетки приводит к тому, что изменение нагревания охлаждением и наоборот вызывает сопротивление солитонной структуры и кристалл некоторое время находится в прежнем состоянии [7].

АТГ в СЛ моноклинной фазе вызывается двумя причинами — наличием остатков НФ и сегнетоэластическими свойствами кристалла в данном диапазоне температур. Уменьшение температурного интервала существования АТГ объясняется уменьшением эффективного времени релаксации метастабильного состояния при понижении температуры, чему соответствует ликвидация одной из причин АТГ — распад всех остатков НФ [8].

Таким образом, примесные центры Mn^{2+} в кристаллах Cs_2CdI_4 являются весьма чувствительным зондом, по спектрально-температурным характеристикам которых весьма эффективно можно исследовать природу и характеристики ФП в кристаллах.

Список литературы

- [1] Alexandrov K. S., Melnikova S. V., Flerov I. N., Vasilev I. D., Kokov I. T. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. N 1. P. 441—446.
- [2] Флёров И. Н., Горев М. В., Кот Л. А., Гранкина В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1948—1951.
- [3] Леманов В. В., Бржезина Б., Есаян С. Х. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1331—1333.
- [4] Струков Б. А., Арутюнов В. М., Уесу И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3061—3067.
- [5] Маррел Дж., Коттл С., Теддер Дж. Теория вероятности. М.: Мир, 1968. 522 с.
- [6] Дмитриев В. П., Юзюк Ю. И., Дурнев Ю. И., Рабкин Л. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 91—96.
- [7] Гладкий В. В., Кириков В. А., Гупта С. К., Липиньски И. Э., Иванова Е. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 290—293.
- [8] Гриднев С. А., Шувалов Л. А., Прасолов Б. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 97—100.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
16 ноября 1990 г.