

УДК 535.372

© 1991

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРАХ S_2^- В КРИСТАЛЛАХ Cs_2SO_4

Д. Н. Говорун, И. Я. Кушниренко, С. Г. Неделько,
Н. П. Смоляр

Приведены результаты спектрально-люминесцентных исследований кристаллов $Cs_2SO_4-S_2^-$ при 300—4.2 К. Структурные при 4.2 К полосы фотовозбуждения и люминесценции отождествлены с электронно-колебательными переходами ${}^2\Pi_u \rightleftharpoons {}^2\Pi_g$ в примесных анионах S_2^- . Определены параметры ангармонических осцилляторов центра люминесценции S_2^- . Сопоставление спектров люминесценции и СКР кристаллов $Cs_2SO_4-S_2^-$ позволяет получить данные по динамике кристаллической решетки.

Кристаллы сульфатов щелочных металлов Me_2SO_4 ($Me=Li, Na, K, Rb, Cs$) в последнее время привлекают пристальное внимание. Это связано с тем, что такие кристаллы являются при нормальных условиях сегнетоэлектриками, а с повышением температуры испытывают структурный фазовый переход, становятся параэлектриками [1]. Сегнетоэлектрические свойства и особенности фазовых переходов в значительной мере определяются динамикой колебаний кристаллической решетки и их взаимодействием с электронной подсистемой. Для изучения колебательно-колебательных взаимодействий в кристаллах Me_2SO_4 перспективным является метод исследования спектроскопических свойств примесных молекулярных анионов (МА) S_2^- , образующих в таких кристаллах центры люминесценции [2]. По спектрам излучения при низких температурах благодаря наличию в них узких бесфононных линий (БФЛ) и структурных фононных крыльев (ФК) можно наблюдать проявление как высокочастотных локальных колебаний, так и низкочастотных кристаллических колебаний, т. е. весь набор колебаний матрицы в широком диапазоне частот.

В данном сообщении приведены результаты спектрально-люминесцентных исследований кристаллов Cs_2SO_4 , активированных анионами S_2^- . (Для активации кристаллов использовалась «сера элементарная», представляющая собой естественную смесь изотопов серы, а в некоторых случаях специально обогащенная до 30 % изотопом ${}^{34}S$). Методика выращивания кристаллов, регистрации спектров люминесценции и спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) описана в [2]. Кристаллы Cs_2SO_4 при нормальном давлении и температурах ниже 300 К относятся к ромбической сингонии с числом формульных единиц в ячейке $z=4$ и описываются пространственной группой симметрии D_{2h}^{19} и локальной симметрией анионных узлов C_2 [3].

Спектры люминесценции рассматриваемых кристаллов образованы суперпозицией нескольких самостоятельных (A -, B -, C - и F -полосы; рис. 1), отличающихся временами затухания излучения, положением и распределением энергии в спектре. Их вклад в полный спектр зависит от длины волны возбуждающего света λ_0 и времени задержки t_s момента регистрации сигнала относительно возбуждающего импульса. В фотовозбуждении выделяются две полосы: бесструктурная коротковолновая полоса с максимумом $27\,000\text{ см}^{-1}$ и длинноволновая полоса в области

20 000—27 000 см^{-1} , обладающая вибронной структурой (рис. 1). Из рис. 1 следует, что длинноволновой полосе излучения C соответствует коротковолновое возбуждение, а структурные полосы люминесценции A и B сопряжены с длинноволновой структурной полосой возбуждения. Как и для кристаллов $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{—S}_2$ [2], структурные полосы возбуждения и люминесценции можно отождествить с электронно-колебательными переходами ${}^2\Pi_u \rightleftharpoons {}^2\Pi_g$ в примесных MA S_2^- , замещающих группы SO_4^{2-} в узлах решетки кристалла Cs_2SO_4 . В результате расщепления электронных состояний в кристаллическом поле симметрии C_2 на два подуровня ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2A' + {}^2A''$, ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2A' + {}^2A''$ наблюдаются две серии в спектрах люминесценции A и B , которые обусловлены переходами из нижайшего возбужденного электронно-колебательного состояния ${}^2A'$ на различные

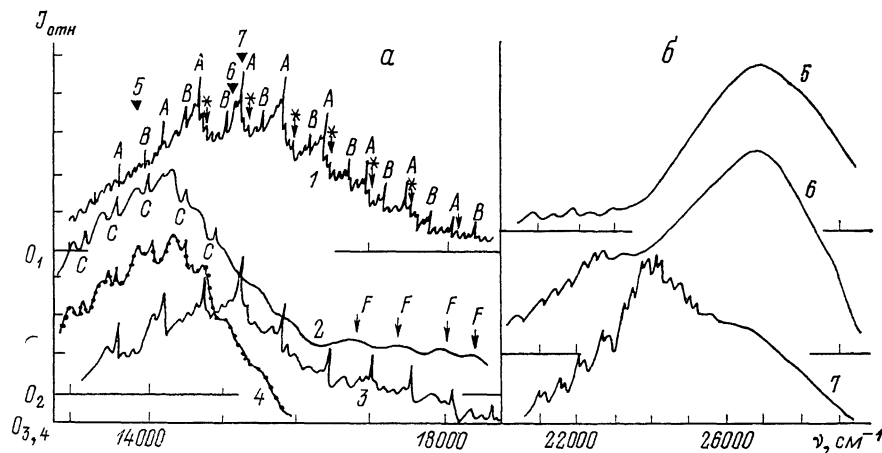


Рис. 1. Интегральные (1, 2) и с временным разрешением (3, 4) спектры люминесценции и спектры фотовозбуждения эмиссии (5—7) кристалла $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—S}_2$ при 4.2 К. $\lambda_B = 441.5$ (1) и 337.1 нм (2), $\tau_B = 0.8$ (3) и 10.0 мкс (4), $\lambda_{\text{рег}}$ в области ФК вибронных групп эмиссии с $\nu = 10$ (5) и 8 (6) и в области БФЛ серии А с $\nu = 8$ (7). На кривой 1 области $\lambda_{\text{рег}}$ отмечены сплошными треугольниками.

колебательные уровни ν двух компонентов расщепления основного электронного состояния ${}^2A''$ анионов (${}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$) $^-$. С учетом сдвига изотопических линий A^* , обусловленных переходами в анионах (${}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$) $^-$ и отмеченных на рис. 1 (кривая 1) звездочками, определены частоты чисто электронных переходов $\nu_{00} = 20\,152$, $20\,429$ и $20\,151$ см^{-1} , частоты локальных колебаний $\nu_g = 594$, 590 и 586 см^{-1} , ангармонизм $2\nu_g = 5.7$, 5.2 и 5.6 см^{-1} для осцилляторов A , B и A^* анионов (${}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$) $^-$ и (${}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$) $^-$ соответственно. Природа слабоинтенсивных полос C и F спектров излучения пока не установлена. Учитывая, что многие характеристики этих полос (структура спектров, время затухания, среднее расстояние между вибронными полосками Δ_{cp}) сильно отличаются от параметров вибронных групп A и B (в частности, $\Delta_{\text{cp}}(A) = 553$, $\Delta_{\text{cp}}(B) = 550$ и $\Delta_{\text{cp}}(C) = 432$ см^{-1}), можно предположить, что полосы C и F обусловлены излучением центров другого типа внедрения (в частности, это могут быть ассоциаты MA S_2^- с вакансиями решетки или же с междузельными катионами Cs^+).

Локальные колебания, формируемые примесными МА, проявляются в спектрах СКР; соответствующие им линии СКР обнаруживаются в области частот внутренних колебаний $\nu_4(F_2)$ группы SO_4^{2-} (на рис. 2, кривая 3 они отмечены сплошными стрелками). Кроме того, в низкочастотной области $20\text{—}200$ см^{-1} спектров СКР проявляется ряд пиков, частоты которых близки положениям максимумов структуры ФК спектров люминесценции (рис. 2). Положения линий в спектре СКР и максимумов ФК эмиссии даны в таблице. Отметим, что структура ФК, отличаясь в сериях A и B , в общих чертах удовлетворительно повторяется от группы к группе

по квантовому числу ν для каждой из таких серий. Вместе с тем при увеличении ν имеет место и возрастание фактора Дебая—Валлера $\alpha = J_{\text{БФЛ}} / (J_{\text{БФЛ}} + J_{\text{ФК}})$, (где $J_{\text{БФЛ}}$ и $J_{\text{ФК}}$ — интегральные интенсивности БФЛ и ФК), а в тонкой структуре ФК при этом проявляются новые детали. Несмотря на изменения α в пределах 0.12—0.16 для $\nu=3\div 10$, значения его не позволяют характеризовать фононное крыло как однофононное

Положения линий в спектрах СКР
и усредненные по вибронным группам эмиссии
положения пиков ФК серии А и В
(в см^{-1}) для кристаллов $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—S}_2$

СКР	ФК серии А	ФК серии В	Интерпретация
36	35	35	$\nu_{\text{либр}}(\text{S}_2^-)$
40	45	43	$\nu_{\text{либр}}(\text{S}_2^-)$
43			
45	52	—	
50			
53			
60	58	—	
62			
64	65	65	$\nu_{\text{либр}}(\text{SO}_4^{2-}) [^3]$
71	75	71	
98	—	95	
111	105	108	
115	118	115	
116			
130	132	132	$\nu_{\text{транс}}(\text{SO}_4^{2-}) [^3]$
139	—	140	
142			
149	150	148	
—	172	172	
—	188	—	
—	200	200	
444	—	—	$\nu_2(E)(\text{SO}_4^{2-})$
447			
450			
470	—	—	$\Delta_{\text{ср}}(\text{серии С})(\text{S}_2^-)$
475			
599	—	—	$\nu_o(\text{серии В})(\text{S}_2^-)$
607	—	—	$\nu_e(\text{серии А})(\text{S}_2^-)$
613	—	—	$\nu_4(F_2)(\text{SO}_4^{2-})$
616			
618			
972	—	—	$\nu_1(A_1)(\text{SO}_4^{2-})$
1093	—	—	$\nu_3(F_2)(\text{SO}_4^{2-})$
1112			
1128			

$f_0(\nu)$, что имело бы место при $\alpha \geq 0.8$ [4, 5]. Выделение однофононной функции $f_0(\nu) \sim \xi^2(\nu) \rho(\nu)$ позволило бы разделить вклад функции электрон-фононной связи $\xi^2(\nu)$ и плотности фононных состояний $\rho(\nu)$ в формирование ФК. Максимумы ФК обычно связывают с особыми (критическими) точками фононного спектра кристалла. Однако в настоящее время спектральное распределение $\rho(\nu)$ и дисперсионные кривые кристаллических колебаний решетки Cs_2SO_4 неизвестны. Поэтому предварительный анализ сделан на основании сравнения структуры ФК для серий А и В и спектров СКР. Из такого сопоставления (см. рис. 2 и таблицу)

следует, что максимумы ФК в областях 45–62 и 95–150 см^{-1} можно отнести к проявлению максимумов распределения $\rho(\nu)$; в частности, это могут быть трансляции и либрации групп SO_4^{2-} [3]. Фоновое крыло в средней (65–90 см^{-1}) части, видимо, в основном связано с особенностями функции $\xi^2(\nu)$. Такой вывод следует из отличия формы ФК в этом диапазоне для серий А и В и значительной интенсивности ФК в районе наблюдаемого здесь провала (65–90 см^{-1}) в спектре СКР. Высокочастотные максимумы 160–200 см^{-1} , возможно, формируются многофононными переходами.

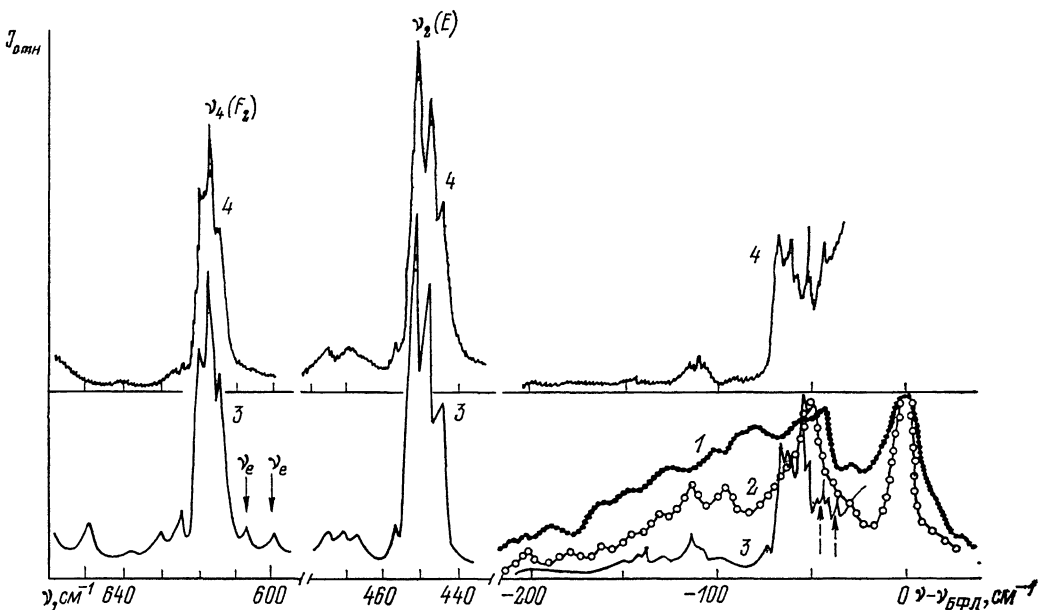


Рис. 2. Спектры БФЛ и СКР в сериях А (1) и В (2) вибронных групп эмиссии с $\nu=8$ примесных MA S_2 в кристалле Cs_2SO_4 при 4.2 К и $\lambda_s=457.9$ нм: СКР кристаллов $\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{S}_2$ (3) и Cs_2SO_4 (4) при 300 К.

Линии СКР 36 и 45 см^{-1} (на рис. 2 (кривая 3) они отмечены пунктирными стрелками) могут быть отнесены к псевдолокальным колебаниям, наведенным примесью S_2^- , что следует из сравнения спектров СКР «чистых» и примесных кристаллов (рис. 2, кривые 3, 4).

Таким образом, приведенные результаты показывают, что исследование спектров люминесценции и СКР «чистых» и с примесью MA S_2 кристаллов позволяют получить данные по динамике решетки кристаллов Cs_2SO_4 , создавая основу для изучения в дальнейшем роли различных колебаний в перестройке структуры решетки кристалла в процессе фазового перехода.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Андриевский Б. В., Курляк В. Ю., Романюк И. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1335–1338.
- [2] Говорун Д. Н., Кущниренко И. Я., Неделько С. И. и др. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 6. С. 930–934.
- [3] Takahashi H., Meshitsuka S., Higasi K. // Spectrochimica Acta. 1975. V. 31A. N 11. P. 1617–1622.
- [4] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М.: Наука, 1968. 231 с.
- [5] Осадько И. С., Альшиц Е. И., Персонов Р. И. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 7. С. 1974–1985.