

УДК 535.37; 548.736

Светлана ЗАЗУБОВИЧ, В. НАГИРНЫЙ, Т. СООВИК

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ТРИПЛЕТНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА В ЦГК

(Представил Ч. Луцик)

1. Введение

Основными центрами люминесценции в щелочногалогидных кристаллах (ЦГК), активированных оловом, являются ионы Sn^{2+} , ассоциированные с катионной вакансией v_c^- (анизотропные $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центры). Путем диссоциации этих диполей в небольшом количестве удастся создать изотропные Sn^{2+} -центры [1].

На энергетической поверхности адиабатического потенциала (ЭПАП) как синглетного, так и триплетного возбужденных состояний ртутеподобного центра в ЦГК в общем случае могут сосуществовать три тетрагональных (T) и четыре тригональных (X) ян-теллеровских минимума. Излучение центров двухвалентного олова обусловлено преимущественно * электронными переходами из тетрагональных (X , Y , Z) минимумов ЭПАП [1-4]. У изотропных Sn^{2+} -центров ян-теллеровские X -, Y - и Z -минимумы энергетически эквивалентны. У $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров Z -минимумы как синглетного, так и триплетного возбужденных состояний лежат ниже, чем X , Y [6] (см. рис. 1, б), из-за v_c^- около Sn^{2+} (z — ось симметрии $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центра). Вследствие этого полосы триплетной (A_T) и синглетной (C_T) люминесценций $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров расщеплены на коротковолновую $A_2(C_2)$ (переходы из X -, Y -минимумов) и длинноволновую $A_1(C_1)$ (переходы из Z -минимумов) [2, 3].

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению каждого ян-теллеровского минимума триплетного состояния на излучательный дублет и расположенный под ним метастабильный синглет. В излучательных ($X_{y,z}$, $Y_{x,z}$, $Z_{x,y}$) минимумах направление спиновой функции перпендикулярно, а в метастабильных (X_x , Y_y , Z_z) — параллельно оси ян-теллеровского искажения. Такая общая структура возбужденных состояний ртутеподобных центров, теоретически изученная в [7, 8], подтверждена многочисленными экспериментами (см., напр., обзоры [9-11]).

Однако при низких температурах в температурных зависимостях степени поляризации A_T -излучения Sn^{2+} - и $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров нами [9] и позднее в [12] наблюдался ряд интересных особенностей, для объяснения которых потребовалось исследование более тонкой структуры ЭПАП

* Излучение KCl-Sn с $|P_{\alpha=45^\circ}| \sim 2-3\%$, перекрывающееся A_T -излучением, наблюдалось в [5] и интерпретировано как A_X -излучение. Однако на основании анализа результатов [5] и собственных исследований этого излучения мы не можем с уверенностью заключить, что оно принадлежит основным $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центрам.

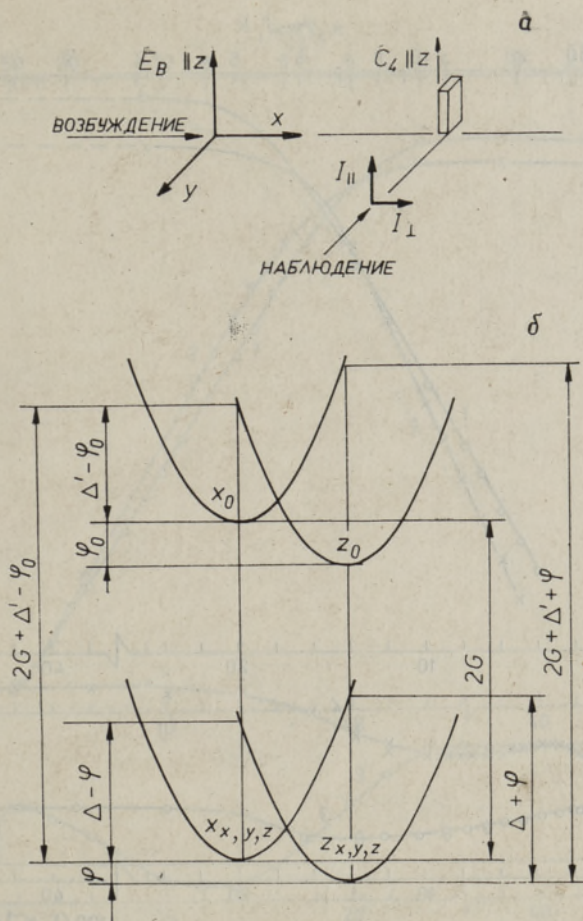


Рис. 1. Условия возбуждения и наблюдения при исследовании поляризации излучения (а) и взаимное расположение $X(Y)$ - и Z -минимумов синглетного и триплетного состояний $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров (б).

триплетного возбужденного состояния $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК и происходящих в нем процессов.

С этой целью в настоящей работе нами детально исследованы кинетические и поляризационные характеристики A_T -излучения изотропных Sn^{2+} -центров и отдельных (A_1 и A_2) компонентов A_T -излучения анизотропных $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров в интервале температур от 1,7 до 40 К.

2. Кинетика затухания A_T -излучения

В затухании A_T -излучения Sn^{2+} - и $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров во всех ЩГК быстрый компонент, обусловленный переходами из излучательных минимумов до установления термического равновесия с метастабильным, отсутствует (см. также [4, 9, 13–15]) даже при предельно низких температурах (0,5 К). Это свидетельствует о том, что излучательные минимумы этих центров первоначально не заселяются, а уже на начальных стадиях релаксации в излучательные минимумы происходят безызлучательные переходы в метастабильное состояние. Излучательные минимумы $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ и Sn^{2+} -центров заселяются только в результате переходов из

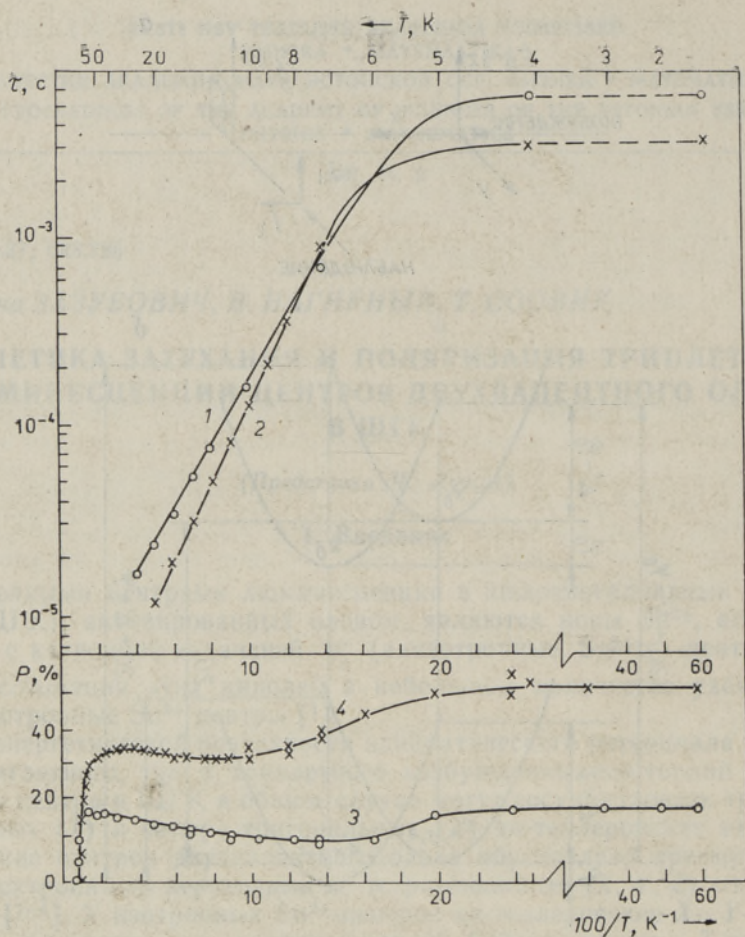


Рис. 2. Зависимости времен затухания (1, 2) и степеней поляризации (3, 4) A_T -излучения Sn^{2+} -центров в кристаллах KCl-Sn (1, 3) и KBr-Sn (2, 4) от температуры. $h\nu_n = 3,4$ эВ.

метастабильных минимумов. Температурные зависимости времени затухания τ равновесного компонента качественно аналогичны у всех исследованных Sn^{2+} - и $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров (рис. 2—5).

Детальное исследование характеристик изотропных Sn^{2+} -центров в KCl-Sn и KBr-Sn показало, что в затухании их A_T -излучения имеется только один медленный компонент **. Длительность его τ экспоненциально уменьшается с ростом температуры в области 7—30 К (рис. 2). При $T < 4,2$ К τ постоянно и составляет $\tau_1 = 5,5$ мс для KCl-Sn и 3 мс для KBr-Sn . При этих температурах излучение обусловлено радиационным распадом метастабильных минимумов с вероятностью $\gamma_1 = \tau_1^{-1}$. При $T > 40$ К τ также не зависит от температуры и принимает значение $\tau_2 = 4$ —5 мкс, которое определяется как вероятностью радиационного распада излучательных минимумов (γ_2), так и вероятностью безызлучательных переходов из этих минимумов (p_0).

У анизотропных $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров во всех исследованных кристаллах как времена затухания, так и их температурные зависимости различаются для A_1 - и A_2 -полос излучения (рис. 3—5). При этом для каждой

** Второй медленный компонент в затухании излучения Sn^{2+} -центров в KBr-Sn получен в [9] из-за некорректного учета фона.

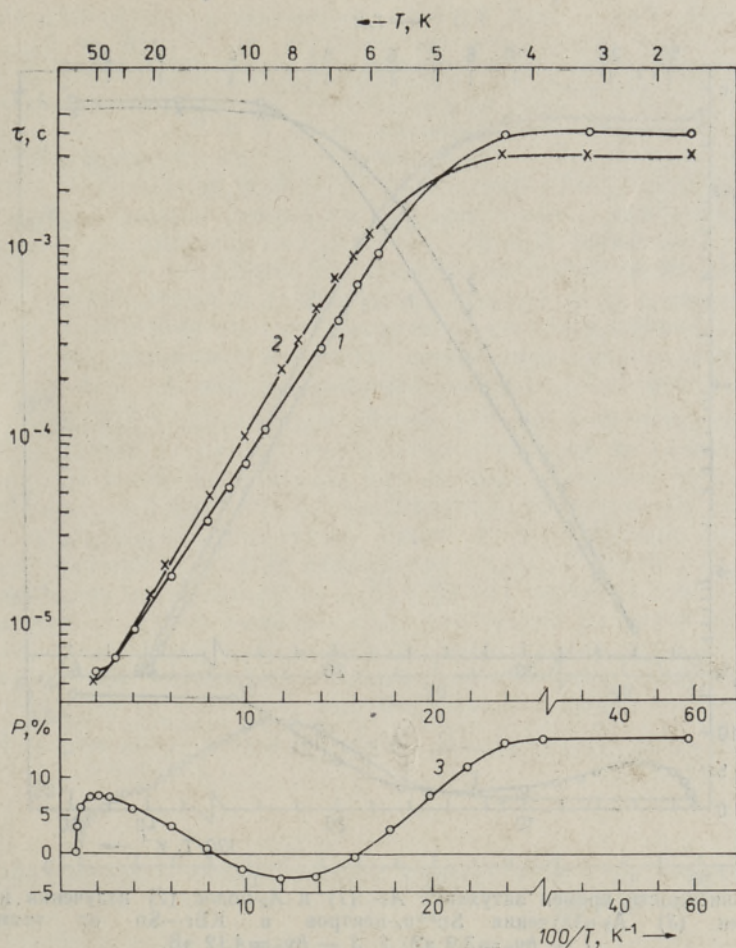


Рис. 3. Зависимости времен затухания A_1 - (1) и A_2 -полос (2) излучения и степени поляризации (3) A_2 -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров в KCl-Sn от температуры. 1 — $h\nu_b = 4,1$ эВ; 2, 3 — $h\nu_b = 4,5$ эВ.

из этих полос в отдельности наблюдается по одному компоненту: При $T < 4,2$ К, когда излучают только метастабильные минимумы, время затухания A_1 -излучения $\tau(A_1)$ в 1,2—1,5 раза больше времени затухания A_2 -излучения $\tau(A_2)$. В то же время при $T > 4,2$ К, когда термически заселяются излучательные минимумы, $\tau(A_1)$ становится меньше $\tau(A_2)$. Кривая $\ln \tau(T^{-1})$ для A_2 -полосы идет несколько круче, чем для A_1 -по-

Таблица 1

Параметры Z- и X, Y-минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров в ЩГК

Кристалл	Излучение	Минимум	δ , 10^{-3} эВ	γ_2 , 10^6 с^{-1}	p_0 , 10^6 с^{-1}	γ_1 , 10^3 с^{-1}	g
KCl-Sn	A_2	X, Y	3,4	0,55	0,5	0,33	$1,50 \pm 0,05$
	A_1	Z	2,9	0,4	0,4	0,26	
KBr-Sn	A_2	X, Y	3,85	1,3	1,25	0,32	$1,52 \pm 0,10$
	A_1	Z	3,25	0,9	0,85	0,28	
KI-Sn	A_2	X, Y	4,0	2,0	1,95	0,31	$1,52 \pm 0,05$
	A_1	Z	3,6	1,8	1,8	0,28	

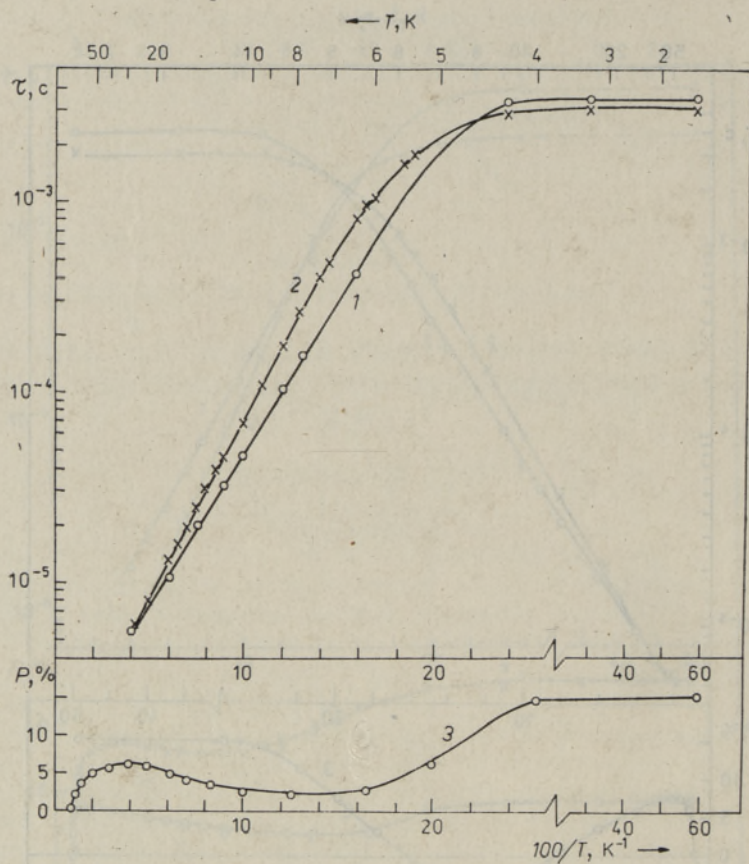


Рис. 4. Зависимости времен затухания A_1 - (1) и A_2 -полос (2) излучения и степени поляризации (3) A_2 -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров в KBr-Sn от температуры. 1 — $h\nu_B = 3,9$ эВ; 2, 3 — $h\nu_B = 4,12$ эВ.

лосы. В ряду $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$ кривые $\ln \tau(T^{-1})$ как для A_2 -, так и для A_1 -полос излучения смещаются в сторону более низких температур и наклон их увеличивается.

По формулам [16] с использованием приведенных на рис. 3—5 зависимостей $\ln \tau(T^{-1})$ для A_2 - и A_1 -полос излучения мы рассчитали параметры Z - и X -, Y -минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров (см. табл. 1). Видно, что в Z -минимумах величина спинового расщепления δ , а также вероятности радиационного распада метастабильного (γ_1) и излучательного (γ_2) минимумов и безызлучательных переходов между ними (p_0) заметно меньше, чем в X -, Y -минимумах.

В связи с вышесказанным очевидно, что в затухании суммарного ($A_1 + A_2$) излучения $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров при каждой температуре наблюдаются два компонента с временами затухания $\tau(A_1)$ и $\tau(A_2)$.

3. Поляризация A_T -излучения

Условия возбуждения и наблюдения поляризованной люминесценции схематически изображены на рис. 1, а. Степень поляризации определялась как

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}.$$

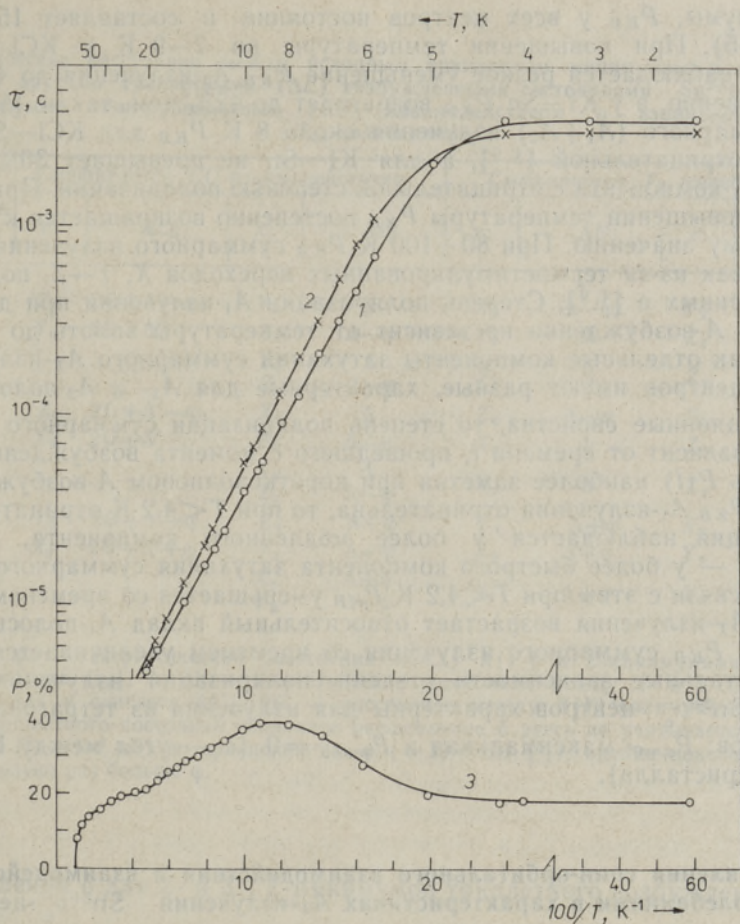


Рис. 5. Зависимости времен затухания A_1 - (1) и A_2 -полос (2) излучения и степени поляризации (3) A_2 -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров в Kl-Sn от температуры. 1 — $h\nu_{\text{в}} = 3,4$ эВ; 2, 3 — $h\nu_{\text{в}} = 3,62$ эВ.

Напомним, что в направлении z излучают X_y - и Y_x - и метастабильные X_x , Y_y -минимумы, а в направлении x — Z_y , Y_z - и метастабильные Y_y , Z_z -минимумы.

Степень поляризации стационарного A_T -излучения изотропных Sn^{2+} -центров ($P_{\text{стац.}}$) практически постоянна при $T < 4,2$ К, когда излучают метастабильные минимумы, и составляет 50—55% в KBr-Sn и 20—25% в KCl-Sn . При этих температурах P не зависит и от времени t , прошедшего с момента возбуждения, вплоть до $t = 6\tau$. При повышении температуры $P_{\text{стац.}}$ резко уменьшается, достигая минимального значения 32% у KBr-Sn и 11% у KCl-Sn около 12 и 7 К соответственно, а затем снова постепенно увеличивается (рис. 2). Около 100 К деполяризация излучения Sn^{2+} -центров обусловлена термическими переходами X , $Y \rightleftharpoons Z$.

Интересные особенности наблюдаются в поляризационных характеристиках стационарного A_2 -излучения анизотропных $\text{Sn}^{2+}v_c$ -центров при возбуждении в коротковолновой (КВ) области A -полосы поглощения, когда первоначально заселяется состояние $\frac{i}{\sqrt{2}} (|X_y\rangle - |Y_x\rangle)$ [6]. При температурах 4,2—1,7 К, когда излучают только метастабильные X_x -

Y_v -минимумы, P_{KB} у всех центров постоянна и составляет 15—20% (рис. 3—5). При повышении температуры до 7—9 К у $KCl-Sn$ и $KBr-Sn$ наблюдается резкое уменьшение P_{KB} A_2 -излучения до 4 и 2% соответственно, а у $KI-Sn$ P_{KB} возрастает до 42% (см. также [4, 9, 12]). Для суммарного (A_1+A_2) излучения около 8 К P_{KB} для $KCl-Sn$ становится отрицательной [4, 9], а для $KI-Sn$ не превышает 30% из-за вклада A_1 -компонента с отрицательной степенью поляризации. При дальнейшем повышении температуры P_{KB} постепенно возвращается к первоначальному значению. При 80—100 К P_{KB} суммарного излучения резко меняет знак из-за термостимулированных переходов $X, Y \rightarrow Z$, подробно рассмотренных в [4, 9]. Степень поляризации A_1 -излучения при длинноволновом A -возбуждении не зависит от температуры вплоть до 100 К.

Так как отдельные компоненты затухания суммарного A_T -излучения $Sn^{2+}v_c^-$ -центров имеют разные, характерные для A_1 - и A_2 -полос [2, 3] поляризационные свойства, то степень поляризации суммарного A_T -излучения зависит от времени t , прошедшего с момента возбуждения. Зависимость $P(t)$ наиболее заметна при коротковолновом A -возбуждении. Так как P_{KB} A_1 -излучения отрицательна, то при $T < 4,2$ К отрицательная поляризация наблюдается у более медленного компонента, а при $T > 4,2$ К — у более быстрого компонента затухания суммарного излучения. В связи с этим при $T < 4,2$ К P_{KB} уменьшается со временем t , а в спектре A_T -излучения возрастает относительный вклад A_1 -полосы. При $T > 4,2$ К P_{KB} суммарного излучения со временем увеличивается.

Азимутальные зависимости степени поляризации излучения всех Sn^{2+} - и $Sn^{2+}v_c^-$ -центров характерны для излучения из тетрагональных минимумов: $P_{\alpha=0^\circ}$ максимальная и $P_{\alpha=45^\circ}=0$ (α — угол между $E_{взб.}$ и осью C_4 кристалла).

4. Проявления спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с T_{2g} -колебаниями в характеристиках A_T -излучения $Sn^{2+}v_c^-$ -центров

Особенности, наблюдающиеся в низкотемпературной кинетике затухания A_T -люминесценции анизотропных центров олова в ЩГК, можно объяснить влиянием катионной вакансии, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с T_{2g} -колебаниями на структуру и свойства T -минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния ионов олова.

Действительно, спин-орбитальное взаимодействие смешивает триплетные состояния с синглетными. Различные триплетные состояния смешиваются между собой как спин-орбитальным взаимодействием, так и T_{2g} -колебаниями [7, 8] (см. табл. 2). В результате этого изменяются как энергии разных состояний — каждый ян-теллеровский минимум расщепляется на излучательный дублет и метастабильный синглет, — так и вероятности радиационного распада излучательных (γ_2) и метастабильных (γ_1) минимумов. Величины этих изменений определяются энергетическими расстояниями между смешивающимися состояниями [8].

У изотропных Sn^{2+} -центров ($\varphi=0, \varphi_0=0$) энергетические расстояния практически одинаковы как между различными триплетными состояниями (ΔE), так и между различными триплетными и синглетными состояниями (ΔE_0), поэтому одинаковы и величины γ_2, γ_1 и δ для минимумов разных ориентаций.

У анизотропных $Sn^{2+}v_c^-$ -центров Z - и X -, Y -минимумы как синглетного, так и триплетного возбужденных состояний энергетически неэквивалентны. Как видно из табл. 2 и рис. 1, б, по этой причине для них различаются и энергетические расстояния ΔE_0 и ΔE , вследствие чего оказываются различными вероятности γ_2 и γ_1 , а также спиновые

Энергетические расстояния между исходным триплетным минимумом и синглетным (ΔE_0) и другими триплетными (ΔE) возбужденными состояниями $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров, смешиваемыми спин-орбитальным (CO) взаимодействием и взаимодействием с T_{2g} -колебаниями

Исход- ный ми- нимум	Смешивается CO-взаимодействием				Смешивается T_{2g} -колебаниями			
	c:	ΔE_0	c:	ΔE	c:	ΔE	c:	ΔE
X_y	Z_0	$2G+\Delta'-\varphi_0$	Y_x	Δ	Z_y	$\Delta-\varphi$	Y_y	Δ
X_z	Y_0	$2G+\Delta'$	Z_x	$\Delta-\varphi$	Y_z	Δ	Z_z	$\Delta-\varphi$
X_x	—	—	Y_y	Δ	Y_x	Δ	Z_x	$\Delta-\varphi$
Y_x	Z_0	$2G+\Delta'-\varphi_0$	Z_z	$\Delta-\varphi$	Z_x	$\Delta-\varphi$	X_x	Δ
Y_z	X_0	$2G+\Delta'$	Z_y	$\Delta-\varphi$	X_z	Δ	Z_z	$\Delta-\varphi$
Y_y	—	—	X_x	Δ	X_y	Δ	Z_y	$\Delta-\varphi$
Z_x	Y_0	$2G+\Delta'+\varphi$	X_z	$\Delta+\varphi$	Y_x	$\Delta+\varphi$	X_x	$\Delta+\varphi$
Z_y	X_0	$2G+\Delta'+\varphi$	Y_z	$\Delta+\varphi$	X_y	$\Delta+\varphi$	Y_y	$\Delta+\varphi$
Z_z	—	—	X_x	$\Delta+\varphi$	X_z	$\Delta+\varphi$	Y_z	$\Delta+\varphi$
			Y_y	$\Delta+\varphi$				

Здесь φ , φ_0 — энергетические расстояния между $X(Y)$ - и Z -минимумами триплета (φ) и синглета (φ_0), Δ , Δ' — энергетические расстояния между X - и Y -состояниями триплета (Δ) и синглета (Δ'), $2G$ — расстояние между $X(Y)$ -минимумами синглетного и триплетного состояний. Спиновое расщепление δ здесь не учитывается, так как оно мало ($\delta \sim 10^{-3}$ эВ) по сравнению с φ ($\sim 10^{-2}$ эВ [6]); оценки показывают, что φ_0 в несколько раз больше φ .

расщепления δ для Z - и X -, Y -минимумов триплетного возбужденного состояния.

Особенности, наблюдающиеся в температурных зависимостях степени поляризации A_2 -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров при коротковолновом A -возбуждении, можно объяснить двумя причинами: 1) расщеплением излучательного дублета в X - и Y -минимумах и 2) туннельными переходами между X -, Y - и Z -минимумами.

4.1. Расщепление излучательного дублета. Анализ табл. 2 позволяет заключить, что в результате смешивания разных синглетных и триплетных состояний анизотропного рутеподобного центра энергия $X_y(Y_x)$ -минимумов может отличаться от энергии $X_z(Y_z)$ -минимумов. Минимумы Z_x и Z_y при этом остаются энергетически эквивалентными. В зависимости от соотношения величин Δ , $2G+\Delta'$, φ и φ_0 порядок $X_y(Y_x)$ - и $X_z(Y_z)$ -минимумов в разных кристаллах может быть разным. Это позволяет объяснить зависимости степени поляризации A_T -излучения от температуры для всех исследованных кристаллов, если учесть, что X_y - и Y_x -минимумы излучают свет, поляризованный вдоль оси z , а X_z - и Y_z -вдоль y и x соответственно, и предположить, что в KCl-Sn и KBr-Sn X_z и Y_z -минимумы имеют меньшую, а в KI-Sn — большую энергию, чем X_y - и Y_x -минимумы.

В этом случае при коротковолновом A -возбуждении и $T < 4,2$ К у $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров первоначально заселяются метастабильные X_x -, Y_y -минимумы, предельная степень поляризации излучения из которых $P_{\text{пред}} = 1/3$. При повышении температуры заселяются нижайшие излучательные X_z - и Y_z -минимумы в KCl-Sn и KBr-Sn и X_y - и Y_x -минимумы в KI-Sn . В результате степень поляризации A_2 -излучения у KCl-Sn и KBr-Sn резко уменьшается, а у KI-Sn — увеличивается до экстре-

мальных значений в области 7—9 К (рис. 3—5). При дальнейшем росте температуры по мере выравнивания заселенностей $X_z(Y_z)$ - и $X_y(Y_x)$ -минимумов P_{KB} стремится к прежнему значению ($P_{пред.} = 1/3$). Следует отметить, что данное объяснение адекватно только в том случае, если энергетическое расстояние между $X_z(Y_z)$ - и $X_y(Y_x)$ -минимумами достаточно для достижения необходимой разницы их заселенностей. Существует, однако, альтернативное объяснение зависимости $P(T)$ для A_T -излучения $Sn^{2+}v_c^-$ -центров даже в том случае, когда расщепление излучательного дублета очень мало.

4.2. Туннельные переходы из X -, Y - в Z -минимумы. В общем случае туннельные переходы между двумя данными состояниями могут разрешаться взаимодействием, смешивающим эти состояния. Поэтому переходы между состояниями типа X_z и Z_x разрешаются спин-орбитальным взаимодействием, а переходы между состояниями с одинаковой проекцией спиновой функции (напр., X_y и Z_y) возможны благодаря взаимодействию с неполносимметричными колебаниями (T_{2g} -колебаниями в случае тетрагональных минимумов). Соответствующие вероятности туннельных переходов обозначим как W_{CO} и $W_{T_{2g}}$. В общем случае они не равны. Это означает, что вероятности туннельных переходов из двух излучательных состояний одного ян-теллеровского минимума (напр., из X_y и X_z) могут быть различны.

В разных системах соотношения W_{CO} и $W_{T_{2g}}$ могут существенно различаться в зависимости от соотношения величин спин-орбитального и ян-теллеровского взаимодействий. Как видно из табл. 3, в ряду $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$ спин-орбитальное взаимодействие усиливается, а электрон-фононное относительно ослабляется. Можно предположить, что в $KCl-Sn$ $W_{T_{2g}} > W_{CO}$, а в $KI-Sn$ $W_{CO} > W_{T_{2g}}$.

В результате туннельных переходов из верхних X -, Y -минимумов в нижние Z -минимумы *** к моменту излучения относительные заселенности (N) двух спиновых компонентов излучательного дублета (напр., X_y и X_z) могут оказаться различными даже в том случае, если расщепление их очень мало. Действительно, если $W_{T_{2g}} > W_{CO}$, то в излучательном состоянии доминируют туннельные переходы $Y_x \rightarrow Z_x$, $X_y \rightarrow Z_y$, в результате чего N_{X_y, Y_x} оказывается меньше, чем N_{X_z, Y_z} , и P_{KB} A_2 -излучения уменьшается (случай $KCl-Sn$, $KBr-Sn$). Если же $W_{CO} > W_{T_{2g}}$, то доминируют туннельные переходы $Y_z \rightarrow Z_y$, $X_z \rightarrow Z_x$, из-за чего N_{X_y, Y_x} оказывается больше, чем N_{X_z, Y_z} , и степень поляризации A_2 -излучения при KB возрастает (случай $KI-Sn$). При повышении температуры $\tau(A_2)$ резко укорачивается. В результате вероятность радиационного распада ян-теллеровских минимумов становится больше $W_{CO}(W_{T_{2g}})$, роль туннельных переходов уменьшается и степень поляризации A_2 -излучения стремится к прежнему значению ($P_{пред.} = 1/3$).

В случае изотропных рутеподобных центров туннельные переходы обоих типов должны приводить к деполяризации излучения. Уменьшение степени поляризации A_T -излучения Sn^{2+} -центров в $KBr-Sn$ и $KCl-Sn$ при повышении температуры от 4,2 до 7—12 К и последующее постепенное увеличение ее с температурой (рис. 2, см. также [9]), напоминающее ход $P_{KB}(T)$ для $Sn^{2+}v_c^-$ -центров в этих же кристаллах, по нашему мнению, могут быть проявлением туннельных переходов между излучательными минимумами разных ориентаций.

Туннельные переходы из X -, Y - в Z -минимумы могут оказывать влияние и на низкотемпературную кинетику затухания A_T -излучения $Sn^{2+}v_c^-$ -центров. Поэтому значения параметров γ_1 , γ_2 , ρ_0 и δ (табл. 1),

*** Вероятность обратных переходов $Z \rightarrow X, Y$ при температурах $T < 100$ К пренебрежимо мала.

Таблица 3

Параметры, характеризующие спин-орбитальное (R , δ) и электрон-фононное (S , δ_m^I) взаимодействия $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК

Кристалл	R		δ , 10^{-2} эВ		S , эВ	δ_m^I , эВ
KCl—Sn	18	[19]	0,308	[16]	1,65	0,29
KBr—Sn	15,4	[17]	0,335	[16]	1,31	0,22
KI—Sn	11	[18]	0,36	[16]	1,07	0,18

R — соотношение сил осцилляторов C - и A -полос поглощения,

δ — спиновое расщепление T -минимумов,

S — стоксовые потери,

δ_m^I — полуширина полосы A_2 -излучения при 4,2 К.

определенные по формулам [16], не учитывающим туннельных переходов, могут несколько отличаться от истинных. Возможно из-за этого у всех $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров величина g -фактора (табл. 1), вычисленная с использованием этих параметров (см. также [20]) оказывается гораздо меньше теоретической ($g=2$ [7,8]). Не исключена и возможность нецентрального положения иона Sn^{2+} в галогенидах калия, что тоже может существенно сказываться на кинетике затухания излучения.

Таким образом, особенности, наблюдаемые в низкотемпературной кинетике затухания A_T -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров в ЩГК, объясняются различием параметров (δ , γ_2 , γ_1) Z - и X -, Y -минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния. Последнее вызвано энергетической неэквивалентностью Z - и X -, Y -минимумов как триплетного, так и синглетного состояний, в результате чего к разным триплетным минимумам в разной степени подмешиваются спин-орбитальным взаимодействием и T_{2g} -колебаниями синглетные и другие триплетные состояния. Это приводит к возникновению более тонкой структуры ЭПАП триплетного возбужденного состояния, в частности, к расщеплению излучательного дублета в X - и Y -минимумах.

Особенности, наблюдаемые в температурных зависимостях степени поляризации A_2 -излучения $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ -центров при низких температурах, могут быть обусловлены двумя, по нашему мнению, равновероятными причинами: 1) вышеупомянутым расщеплением излучательного дублета и 2) туннельными переходами из верхних X -, Y - и нижние Z -минимумы. В KCl—Sn и KBr—Sn в этом случае должны доминировать туннельные переходы, обусловленные T_{2g} -колебаниями, а в KI—Sn — спин-орбитальным взаимодействием.

Авторы выражают глубокую признательность В. В. Хижнякову за полезные дискуссии и И. Долиндо за помощь в проведении некоторых экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зазубович С. Г. Оптика и спектр., 37, вып. 4, 711—716 (1974).
2. Зазубович С. Г. Тр. ИФ АН ЭССР, 23, 38—59 (1963).
3. Lushchik, N., Zazubovich, S. In: Physics of Impurity Centres in Crystals (Ed. by G. Zavi). Tallinn, 1972, 483—504.

4. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S., Soovik, T. Phys. status solidi (b), **66**, № 2, 727—732 (1974).
5. Тринклер Л. Е., Тринклер М. Ф. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, **3**, 33—39 (1980).
6. Hizhnyakov, V., Zazubovich, S. Phys. status solidi (b), **86**, № 2, 733—739 (1978).
7. Хижняков В. В. Препринт FI-36. Тарту, 1975.
8. Hizhnyakov, V., Kristoffel, N. In: The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems (Ed. by Yu. E. Perlin, M. Wagner). Elsevier Sci. Publishers B. V., North-Holland, 1984, 383—438.
9. Зазубович С. Г., Соовик Т. А., Хижняков В. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., **40**, вып. 9, 1944—1948 (1976).
10. Kamishina, Y., Jacobs, P. W. M., Simkin, D. J., Martin, J. P., Oyama-Gannon, K., Le Si Dang. Phys. Rev. B, **22**, № 6, 3010—3020 (1980).
11. Зазубович С. Г., Хижняков В. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., **49**, вып. 10, 1874—1879 (1985).
12. Le Si Dang, Simkin, D. J., Jacobs, P. W. M. J. Luminescence, **24/25**, 205—208 (1981).
13. Sivasankar, V. S., Scacco, A., Schmitt, K., Jacobs, P. W. M., Simkin, D. J. Rad. Effects, **73**, 77—80 (1983).
14. Le Si Dang, Jacobs, P. W. M., Schmitt, K., Sivasankar, V. S., Simkin, D. J. J. Chem. Phys., **66**, 51—55 (1982).
15. Simkin, D. J., Gannon, K. O., Martin, J. P., Kamishina, Y., Jacobs, P. W. M. J. Luminescence, **18/19**, 623—628 (1979).
16. Зазубович С. Г., Нагирный В. П., Соовик Т. А. Тр. ИФ АН ЭССР, **58**, 181—190 (1986).
17. Gannon, K. O., Jacobs, P. W. M. J. Phys. Chem. Solids, **36**, 1375—1382 (1975).
18. Sivasankar, V. S., Kamishina, Y., Jacobs, P. W. M. J. Chem. Phys., **76**, № 10, 4681—4688 (1982).
19. Нонна, А. Sci. Light, **23**, № 2, 43—48 (1974).
20. Брагина Л. А., Зазубович С. Г., Лийдья Г. Г., Нагирный В. П., Соовик Т. А. Тр. ИФ АН ЭССР, **58**, 169—180 (1986).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/VI 1986

Svetlana ZAZUBOVITS, N. NAGIRNÖI, T. SOOVİK

KAHEVALENTSETE TINATSENTRITE TRIPLETSE LUMINESTSENTSI KUSTUMISKINEETIKA JA POLARISATSIOON LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

On uuritud rea leelishalogeniidkristallide isotroopsete Sn^{++} -tsentrite A_T -kiirguse ja anisotroopsete $\text{Sn}^{++}\nu_c$ -tsentrite A_T -kiirguse komponentide (A_1 ja A_2) kineetika ja polarisatsiooni karakteristikuid temperatuurivahemikus 1,7—40 K. $\text{Sn}^{++}\nu_c$ -tsentrite A_1 ja A_2 kiirgusribade vahel ilmnesid märgatavad erinevused kustumisaegades ning kustumisaegade ja polarisatsiooniastme temperatuurilises käigus. Need efektid on seletatavad asjaoluga, et niihästi $\text{Sn}^{++}\nu_c$ -tsentri singletse kui ka tripletse ergastatud seisundi Z- ja X,Y-miinumumide energeetilise mitteekvivalentsuse tõttu erinevad tripletseid miinumumid segunevad spinnorbitaalse vastastikmõju ja T_{2g} -võnkumiste toimel singletsete ja teiste tripletsete seisunditega erineval määral. Tulemusena osutuvad erinevaks tripletsete Z- ja X,Y-miinumumide kiirgusliku lagunemise tõenäosused ja spinnlõhenemised ning lõheneb kiirgav dublett X,Y-miinumumides.

Iseärasused, mis ilmnevad $\text{Sn}^{++}\nu_c$ -tsentrite lühilainelise A_2 kiirgusriba polarisatsiooniastme temperatuurilises olenevuses, võivad olla seotud ka tunnelüleminekutega ülemistest X,Y-miinumumidest alumistesse Z-miinumumidesse, mis on põhjustatud kas vastastikmõjust T_{2g} -võnkumistega (KCl—Sn, KBr—Sn) või spinnorbitaalsest interaktsioonist.

DECAY KINETICS AND POLARIZATION OF THE TRIPLET LUMINESCENCE OF DIVALENT TIN CENTRES IN ALKALI HALIDES

Low temperature decay kinetics and polarization are investigated for the A_T emission of isotropic Sn^{2+} centres and for separate components (A_1, A_2) of the A_T emission of anisotropic $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ centres in alkali halides. The decay times τ and their temperature dependences $\tau(T)$ as well as the temperature dependences of the polarization degree $P(T)$ are found to be different for the A_1 and A_2 emission bands of $\text{Sn}^{2+}v_c^-$.

The effects are explained as follows. As the Z and X, Y minima of both the singlet and triplet excited states of $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ centres have different energies, the mixing of the triplet minimum with singlet or other triplet states by the spin-orbit interaction or T_{2g} vibrations is different for Z and X, Y minima. As a result, the probabilities of the radiative decay of emitting and metastable minima and the energy distance between them become different for the triplet Z and X, Y minima. The splitting of the emitting doublet in X, Y minima is also evident. The tunnel transitions form the upper (X, Y) to the lower (Z) minima of the triplet state, caused by T_{2g} vibrations ($\text{KCl}:\text{Sn}$, $\text{KBr}:\text{Sn}$) or by spin-orbit interaction ($\text{KI}:\text{Sn}$), may also be responsible for the unusual dependences $P(T)$ observed for the high-energy (A_2) emission band of $\text{Sn}^{2+}v_c^-$ centres.