

Люминесцентные свойства фазы CsSnBr_3 в метастабильном Cs_4SnBr_6

© С.В. Мягкота, П.В. Савчин, А.С. Волошиновский, Т.М. Демкив, Я.В. Бойко, Р.С. Вус, Л.С. Демкив

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
79005 Львов, Украина

E-mail: tdemkiv@physics.wups.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2007 г.)

Проведены рентгенографические и люминесцентные исследования кристаллических материалов Cs_4SnBr_6 , CsSnBr_3 , CsBr-Sn (0.1 mol.%). Обнаружено фазообразование CsSnBr_3 в метастабильном Cs_4SnBr_6 и CsBr-Sn . Установлено, что CsSnBr_3 в метастабильной фазе Cs_4SnBr_6 является химически более стойким по сравнению с объемным кристаллом CsSnBr_3 , который окисляется и гидратируется воздушной средой.

PACS: 29.40.Mc, 78.60.-b, 78.67.Bf

1. Введение

Перовскитоподобные кристаллы CsSnBr_3 характеризуются интересными физическими свойствами. Например, наряду с интенсивной люминесценцией в красной и ближней инфракрасной областях оптического диапазона перовскитоподобные CsSnBr_3 имеют аномально высокую для диэлектриков проводимость [1,2]. Такие физические особенности объясняются существованием незаполненных $4d$ -состояний иона Br^- , которые лежат на 0.34 eV выше $5s^2$ -состояния иона Sn^{2+} . При температуре $T = 303$ K происходит перекрытие валентных состояний иона Sn^{2+} с $4d$ -состояниями иона Br^- , что обуславливает металлический тип проводимости кристалла CsSnBr_3 [3]. Указанные выше люминесцентные и электрические особенности кристалла CsSnBr_3 ставят его в ряд материалов, перспективных для практического применения, однако эта перспектива нивелируется гигроскопичностью кристалла CsSnBr_3 и его окислением на воздухе [2]. Возможным шагом к преодолению этих препятствий может стать получение фазы CsSnBr_3 , вкрапленной в кристаллическое соединение Cs_4SnBr_6 , которое обладает меньшей гигроскопичностью и не окисляется на воздухе. Эти обстоятельства обуславливают перспективность и необходимость исследования кристалла Cs_4SnBr_6 .

Как известно [4], в системе CsBr-SnBr_2 существует несколько соединений: CsSnBr_3 , Cs_4SnBr_6 , CsSn_2Br_5 . Причем фаза Cs_4SnBr_6 плавится инконгруэнтно и уже при охлаждении распадается на две кристаллические фазы: CsBr и CsSnBr_3 .

В этой работе с целью изучения формирования микрофазы типа CsSnBr_3 в метастабильной фазе Cs_4SnBr_6 проведены катодолюминесцентные и рентгеноструктурные исследования метастабильной кристаллической фазы Cs_4SnBr_6 и кристаллов CsSnBr_3 , CsBr-Sn .

2. Экспериментальные методики

Кристаллические образцы Cs_4SnBr_6 , CsSnBr_3 , CsBr-Sn (0.1 mol%) получены методом Стокбаргера в вакуумированных (10^{-4} Torr) кварцевых ампулах.

Кристаллы Cs_4SnBr_6 после кристаллизации медленно охлаждались до комнатной температуры со скоростью 20 K/h.

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов получены с помощью дифрактометра ДРОН-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ монохроматического излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне $10-80^\circ$ с шагом сканирования 0.05° . Для идентификации фаз CsSnBr_3 и CsBr использовалась база данных [5]. Дифрактограмма кристаллов Cs_4SnBr_6 рассчитывалась с использованием формулы для структурной амплитуды [6] на основе модели структуры Cs_4SnBr_6 [4].

Для измерения спектров катодолюминесценции (КЛ) образцы помещали в криостат высоковакуумной камеры, оснащенной электронной пушкой. Возбуждение КЛ осуществлялось в импульсном режиме работы электронной пушки. Параметры электронного пучка следующие: энергия 8.5 keV, ток в электронном луче $100 \mu\text{A}$, длительность импульса $2 \mu\text{s}$ при частоте повторения 30 Hz. Электронный луч фокусировался на поверхности образца в форме круга диаметром 1 mm. Спектры люминесценции кристаллов регистрировали фотоумножителями ФЭУ-62, ФЭУ-106 в интервале 1.0–5.0 eV с помощью призматического монохроматора в температурном интервале $T = 80-290$ K.

Исследовались температурные зависимости следующих параметров люминесценции: энергетического положения максимумов, полуширины и интенсивности полос люминесценции.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На дифрактограммах порошкообразных образцов Cs_4SnBr_6 (рис. 1) наблюдаются линии, которые по интенсивности и спектральному положению соответствуют рефлексам от плоскостей: (110), (111), (200), (211), (220), (300), (310), (311), (420) кристалла CsSnBr_3 и (223), (357) кристалла Cs_4SnBr_6 . Кроме того, регистрируются линии, которые соответствуют рефлексам от плоскостей (200), (211), (220), (311) кристалла CsBr .

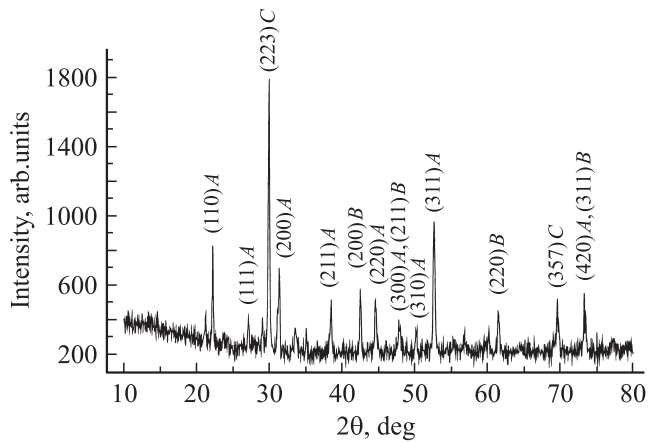


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных образцов Cs₄SnBr₆. А, В и С — фазы CsSnBr₃, CsBr и Cs₄SnBr₆ соответственно.

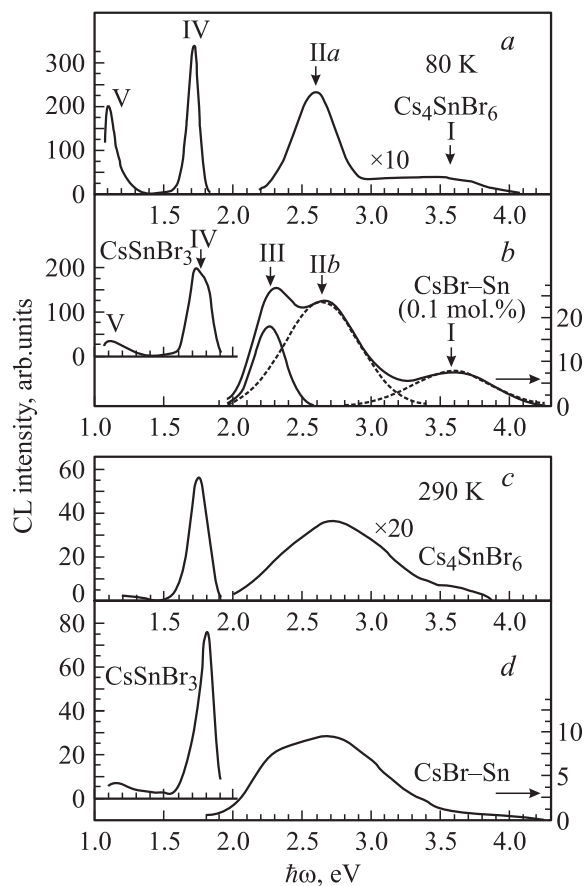


Рис. 2. Спектры КЛ кристаллов Cs₄SnBr₆ (а, с), CsSnBr₃ и CsBr–Sn (0.1 mol.%) (b, d) при $T = 80$ (а, b) и 290 К (с, d).

Эти данные указывают на то, что соединение Cs₄SnBr₆ является метастабильным. При условиях, которые обеспечивались во время выращивания и послеростового охлаждения, выделение фаз CsBr и CsSnBr₃ является термодинамически выгодным.

На рис. 2 показаны спектры КЛ кристаллов Cs₄SnBr₆, CsBr–Sn (0.1 mol.%), CsSnBr₃ при температурах 80 и 290 К.

Спектр КЛ Cs₄SnBr₆ может быть условно разделен на две части: высокоэнергетическую — более 2.0 eV — и низкоэнергетическую — от 1.0 до 2.0 eV (рис. 2, а). Такое разделение обусловлено тем, что высокоэнергетическая часть спектра КЛ напоминает спектр КЛ кристалла CsBr–Sn, а низкоэнергетическая часть — спектр КЛ кристалла CsSnBr₃. Интенсивности полос КЛ низкоэнергетической части значительно превышают интенсивность полос высокоэнергетической части спектра. Такое соотношение интенсивностей указанных полос отвечает соотношению интенсивностей соответствующих полос КЛ кристаллов CsBr–Sn и CsSnBr₃ (рис. 2, а и b).

Проанализируем спектры КЛ указанных кристаллов. В частности, высокоэнергетическая часть спектра КЛ Cs₄SnBr₆ в области 3.55 eV (полоса I) при $T = 80$ К идентична спектру излучения триплетного экситона в кристалле CsBr [7]. Полоса I также проявляется в спектрах КЛ кристалла CsBr–Sn (0.1 mol.%) (рис. 2, b). Энергетическое положение максимума E_{\max} полосы I для обоих кристаллов практически одинаково зависит от температуры: положение максимума смещается в высокоэнергетическую область до ~ 3.75 eV при повышении температуры до $T = 150$ К. При дальнейшем повышении температуры образцов (рис. 3) E_{\max} смещается в сторону меньших энергий.

Описанное поведение полосы I (с максимумом при 3.55 eV) в спектре КЛ кристалла Cs₄SnBr₆ указывает на то, что она может быть идентифицирована как излучение триплетного экситона кристалла CsBr.

Полоса в спектре КЛ кристалла Cs₄SnBr₆ в области 2.6 eV (полоса IIa) при $T = 80$ К незначительно (на 0.05 eV) сдвинута в длинноволновую сторону относительно спектрального положения примесной полосы IIb люминесценции кристалла CsBr–Sn (0.1 mol.%). Положение полосы IIb совпадает со спектральным положением коротковолновой полосы излучения активаторных центров Sn²⁺– v_c кристалла KBr–Sn [8], что может указывать на примесную природу полосы IIb. С увеличением температуры выше 80 К интенсивность полос IIa, IIb и III кристаллов Cs₄SnBr₆ и CsBr–Sn (0.1 mol.%) резко уменьшается, а энергетическое положение E_{\max} и полуширина $w_{1/2}$ практически линейно возрастают (рис. 3). Подобие температурных зависимостей спектральных параметров полос IIb и III кристаллов CsBr–Sn и полос излучения активаторных центров Sn²⁺– v_c в кристалле KBr–Sn [8] подтверждает предположение о принадлежности этих полос одним и тем же активаторным центрам. Незначительный сдвиг спектрального положения полосы IIa собственной люминесценции кристалла Cs₄SnBr₆ в длинноволновую сторону относительно полосы IIb излучения активаторных центров является характерным и для других изоструктурных кристаллов, которые плавятся инконгруэнтно, например Cs₄PbBr₆ [9].

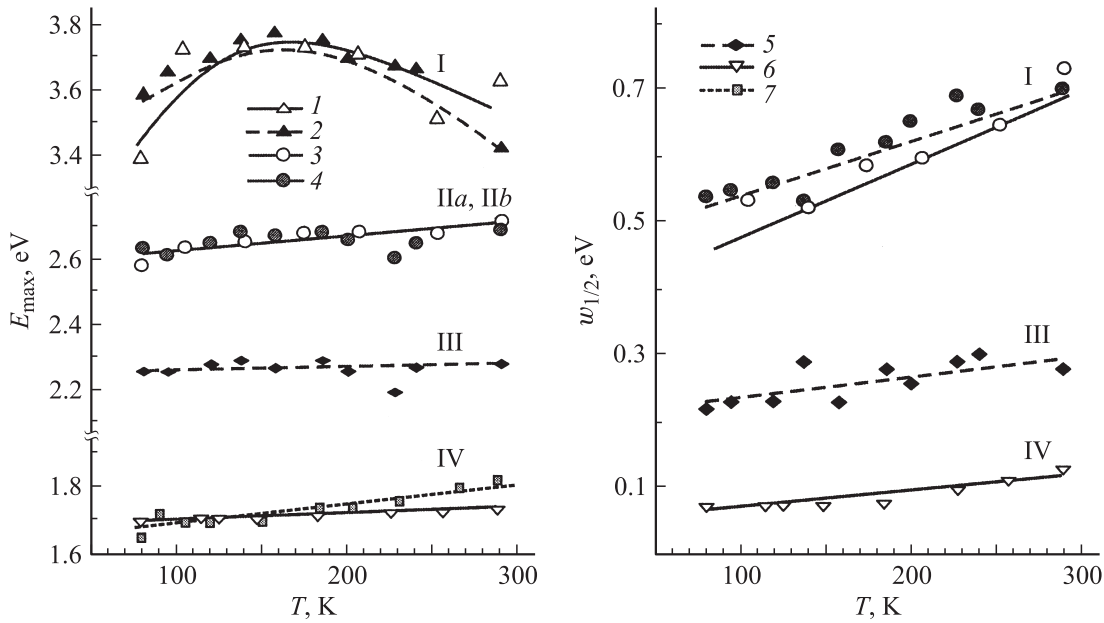


Рис. 3. Температурные зависимости энергетического положения максимумов полос КЛ E_{\max} и их полуширин $w_{1/2}$ для кристаллов Cs_4SnBr_6 (1, 3, 6), CsBr-Sn (0.1 mol.%) (2, 4, 5), CsSnBr_3 (7) для полос I (1, 2), IIa (3), IIb (4), III (5), IV (6, 7).

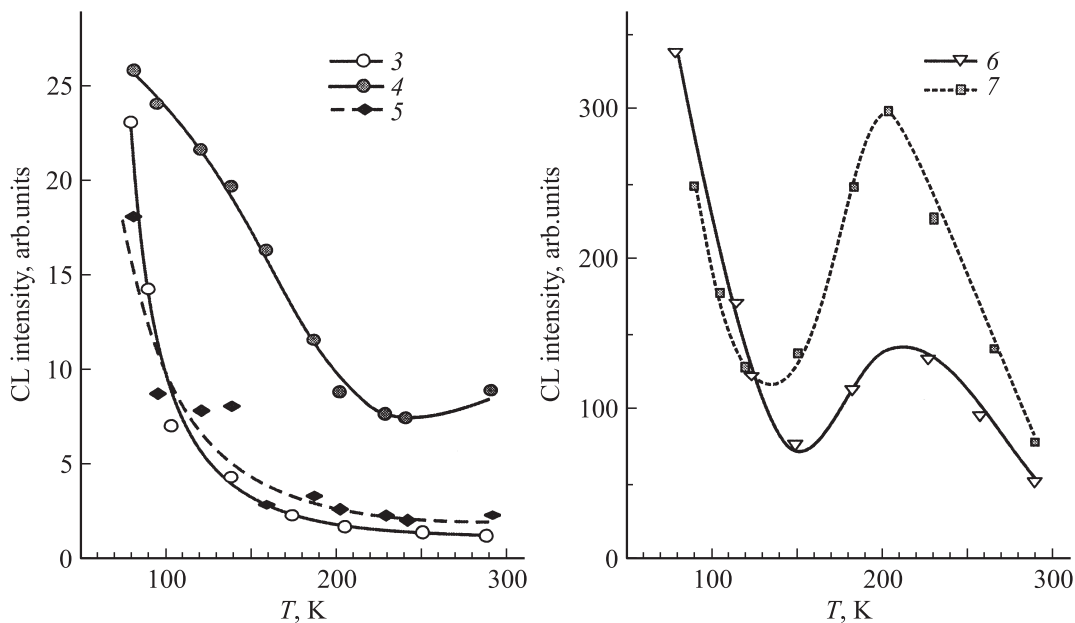


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности полос КЛ кристаллов Cs_4SnBr_6 (3, 6), CsBr-Sn (0.1 mol.%) (4, 5), CsSnBr_3 (7) для полос IIa (3), IIb (4), III (5), IV (6, 7).

Низкоэнергетическая полоса в спектре КЛ кристалла Cs_4SnBr_6 при 1.72 eV совпадает со спектральным положением неэлементарной полосы излучения собственной люминесценции кристалла CsSnBr_3 (рис. 2, б) [1,2]. В соответствии с данными [2] неэлементарная полоса излучения IV в кристаллах CsSnBr_3 с максимумом в области 1.72 eV является результатом спектрального наложения полос излучения рекомбинационного типа и автолокализованного экситона. В пользу того, что по-

лоса IV кристалла Cs_4SnBr_6 не является элементарной, свидетельствует несимметричная форма контура этой полосы, а также своеобразная температурная зависимость ее интенсивности (рис. 4, кривая б), которая сходна с соответствующей зависимостью интенсивности полосы IV кристалла CsSnBr_3 (рис. 4, кривая 7). Из вида этой зависимости (рис. 4) следует, что при повышении температуры от 80 до 290 К интенсивность люминесценции довольно существенно изменяет-

ся: возрастает вследствие температурной активации в интервале $T = 150\text{--}200$ К с последующим переходом в область температурного гашения. Такое своеобразное температурное поведение интенсивности полосы IV в спектрах КЛ кристаллов Cs₄SnBr₆ и CsSnBr₃ указывает на присутствие дефектной составляющей, которая при повышении температуры до $T = 200$ К возгорается.

Спектральное положение полосы V люминесценции с энергией 1.1 eV в спектрах КЛ кристаллов CsSnBr₃ и Cs₄SnBr₆ совпадает. Полосу люминесценции V в области 1.1 eV кристалла CsSnBr₃ можно объяснить на основе энергетической зонной структуры этого кристалла, приведенной в [3]: эта полоса соответствует излучательному переходу с $5s5p$ -состояний иона Sn²⁺, которые образуют дно зоны проводимости, в подзону, созданную $4d$ -состояниями иона Br⁻.

Совпадение спектрального положения полос излучения IV и V люминесценции кристаллов CsSnBr₃ и Cs₄SnBr₆ подтверждает присутствие фазы CsSnBr₃ в метастабильном кристалле Cs₄SnBr₆.

Образование фазы CsSnBr₃ в матрице Cs₄SnBr₆ защищает ее от воздействия внешней атмосферы. Спектр люминесценции CsSnBr₃, вкрапленного в CsBr и длительное время выдержанного на воздухе, не изменяется, тогда как спектр излучения кристалла CsSnBr₃ при этих же условиях изменяется вследствие процессов окисления поверхности.

4. Заключение

Рентгенофазовый анализ и характерные спектры люминесценции подтверждают твердотельную диссоциацию метастабильной фазы Cs₄SnBr₆ на фазы CsBr и CsSnBr₃.

Химическая стабильность кристаллической фазы CsSnBr₃ в метастабильном кристалле Cs₄SnBr₆ по сравнению с объемным кристаллом CsSnBr₃ ставит метастабильный кристалл Cs₄SnBr₆ в ряд соединений, перспективных для практического использования.

Список литературы

- [1] S. Clark, C. Flint. J. Phys. Chem. **42**, 133 (1981).
- [2] А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, С.В. Мягкота, М.С. Пидзырайло. Опт. и спектр. **72**, 902 (1992).
- [3] D.E. Parry, M.J. Tricher, J.D. Donaldson. J. Solid State Chem. **40**, 401 (1978).
- [4] R.H. Andrews, S.J. Clark, J.D. Donaldson et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **4**, 767 (1983).
- [5] J.A. Kaduk. Acta Cryst. B **58**, 370 (2002).
- [6] H. Lipson, H. Steeple. Interpretation of X-ray powder diffraction patterns. St. Martin's Press, N. Y. (1970). 384 p.
- [7] А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, П.А. Родный, С.Р. Пидзырайло. ФТТ **34**, 681 (1992).
- [8] S. Zazubovich. Int. J. Mod. Phys. B **8**, 985 (1994).
- [9] R. Aceves, V. Babin, M. Barbosa Flores et al. Phys. Stat. Sol. **223**, 745 (2001).