

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34:548.0

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК K_2ZnI_4

© 2008 г. О. Н. Юнакова*, В. К. Милославский*, Е. Н. Коваленко**

*Харьковский национальный университет, 4, 61077 Харьков, Украина

**Харьковский национальный университет радиоэлектроники, 61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua, Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 в области спектра 3–6 эВ при температурах 90–340 К. Установлено, что соединение относится к прямозонным диэлектрикам, низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в структурных слоях ZnI_4 кристаллической решетки и носят квазидвумерный (2D) характер. На основании изучения спектров установлено существование двух модификаций K_2ZnI_4 , принадлежащих по предположению к моноклинной (I) и орторомбической (II) фазам. По температурным зависимостям спектрального положения и полуширины низкочастотной экситонной полосы в K_2ZnI_4 обнаружен фазовый переход 1-го рода при 215 К в моноклинной и при 225 К в орторомбической фазах.

PACS: 77.80.-e, 77.80.Bh, 78.40.-q

Соединение K_2ZnI_4 относится к сегнетоэлектрикам [1, 2] со структурой типа Sr_2GeS_4 [3]. При комнатной температуре K_2ZnI_4 имеет моноклинную решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке и параметрами $a = 0.7745$ нм, $b = 0.8121$ нм, $c = 0.9665$ нм, $\beta = 108.28^\circ$ (пространственная группа $P 2_1/m$) [3]. Структурным элементом кристаллической решетки являются слегка искаженные тетраэдры ZnI_4 , разделенные ионами K^+ [3, 4].

С понижением температуры K_2ZnI_4 испытывает фазовые переходы при $T_{c1} = 270$ К – переход из упорядоченной в полярную фазу, и при $T_{c2} = 190$ К – фазовый переход между полярными фазами. Фазовые переходы установлены по температурной зависимости диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации [1, 2]. Переход при высоких T в более упорядоченную ромбическую структуру типа $\beta-K_2SO_4$, характерный для многих сегнетоэлектриков типа A_2BX_4 ($A = K, Rb, Cs$, $B = Cd, Zn$, $X = Cl, Br, I$), в K_2ZnI_4 не обнаружен [2].

Несмотря на достаточную изученность кристаллической структуры и сегнетоэлектрических свойств соединения, спектр поглощения и экситонные состояния в K_2ZnI_4 не исследовались. В то же время фазовые переходы оказывают существенное влияние на параметры экситонных полос [5, 6]. В настоящей работе исследуется спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 в области спектра 3–6 эВ и температурном интервале 90–390 К, включающем температуры фазовых переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Соединение K_2ZnI_4 синтезировалось путем сплавления в вакууме смеси химически чистых порошков KI и ZnI_2 стехиометрического состава. Тонкие пленки приготавливались термическим вакуумным осаждением сплава на нагретые до $100^\circ C$ кварцевые подложки, затем пленки отжигались в течение часа при той же температуре.

Пленки K_2ZnI_4 гигроскопичны. При вынесении их на воздух и охлаждении до комнатной температуры в пленках появляется сильное светорассеяние. Чтобы избежать этого, образцы нагретыми переносились в вакуумный криостат, медный палец которого нагревался до $70^\circ C$. После откачки криостата и заливки азота образцы остаются прозрачными. В вакууме пленки сохраняются прозрачными длительное время. Однако через 5 суток их спектр поглощения немного изменяется. Более подробно на этом мы остановимся ниже.

Качество и фазовый состав пленок контролировались по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. Длинноволновые экситонные полосы в K_2ZnI_4 (4.95 эВ), ZnI_2 (4.48 эВ [5]) и KI (5.84 эВ) существенно различаются по спектральному положению, что позволяет проводить контроль фазового состава пленок по их спектрам поглощения. В случае отклонения состава испаряемой смеси $(KI)_{1-x}(ZnI_2)_x$ от стехиометрического ($x^* = 0.33$) при $x > x^*$ в спектре поглощения K_2ZnI_4 в области прозрачности появляется экситонная полоса ZnI_2 (4.48 эВ).

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–340 К. В процессе

температурных измерений мы столкнулись со следующей трудностью. При нагревании охлажденного до 90 К образца в криостате при $T \geq 195$ К длинноволновая экситонная полоса в K_2ZnI_4 сильно (более чем на 0.12 эВ) сдвигается в коротковолновую область спектра и ослабляется. При последующем охлаждении образца до $T = 90$ К, коротковолновый сдвиг экситонной полосы сохраняется, т.е. сдвиг спектрального положения экситонной полосы при $T \geq 195$ К не связан с фазовым переходом. Это же подтверждают и температурные измерения спектра при охлаждении образца: вблизи $T \approx 195$ К отсутствуют особенности в температурном ходе спектрального положения длинноволновой экситонной полосы, имеющие место при фазовых переходах. Подобный коротковолновый сдвиг экситонной полосы наблюдался нами ранее в тонких пленках ZnI_2 при той же температуре $T \geq 195$ К и только при нагревании образца в криостате [5]. Предположительной причиной коротковолнового сдвига края поглощения в K_2ZnI_4 и ZnI_2 может быть выделение CO_2 из угольного адсорбционного насоса криостата (температура возгонки CO_2 194.5 К), а сам сдвиг связан с интеркаляцией слоистых соединений K_2ZnI_4 и ZnI_2 молекулами углекислого газа. Для протекания интеркаляции в слоистых соединениях необходима достаточная концентрация интеркалирующего вещества вокруг образца. При нагревании криостата при $T \geq 195$ К из угольного адсорбционного насоса начинает интенсивно выделяться CO_2 , при охлаждении, наоборот, CO_2 вымораживается. Поэтому интеркаляция происходит только при нагревании образцов в криостате. После прогрева интеркалированных пленок ($T \approx 340$ К) и вакуумной откачки криостата спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 ($T = 90$ К) восстанавливается, что свидетельствует об удалении CO_2 из пленки. Для избежания влияния интеркаляции на спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 температурные измерения спектра проводились при охлаждении образца.

Параметры длинноволновых экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и ϵ_{2m} – значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике, описанной в [6], путем аппроксимации экспериментальной зависимости оптической плотности смешанным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров.

Спектр поглощения тонкой пленки K_2ZnI_4

По структуре и положению основных полос поглощения спектр K_2ZnI_4 сходен со спектрами Rb_2ZnI_4 [7] и Cs_2ZnI_4 [6]. В спектре поглощения тонкой пленки K_2ZnI_4 (рис. 1) наблюдается интен-

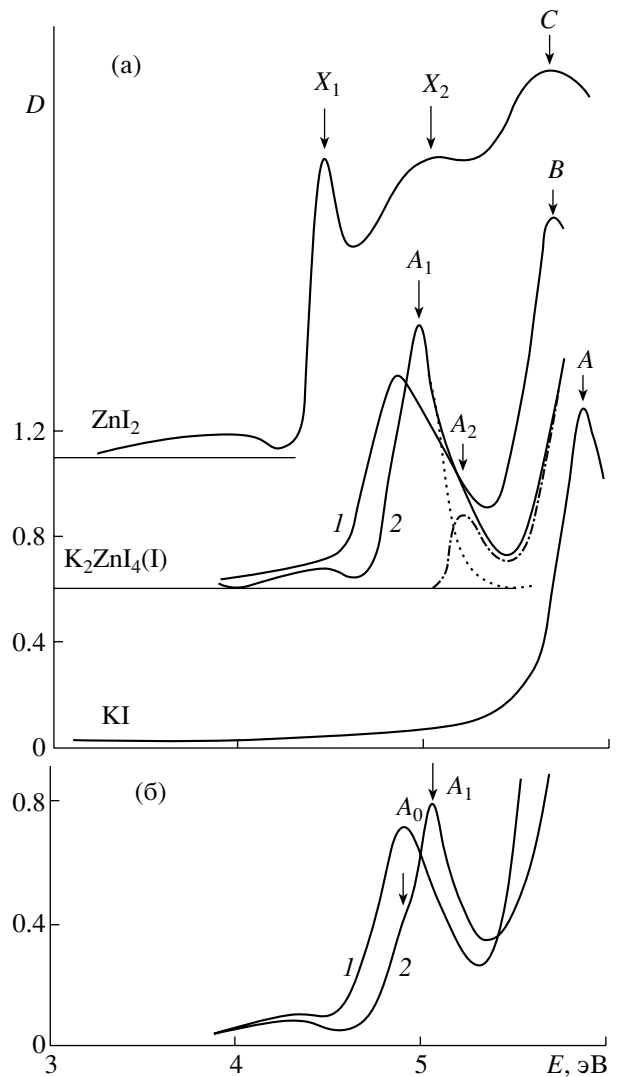


Рис. 1. Спектры поглощения: а – ZnI_2 ($T = 90$ К), K_2ZnI_4 (I) ($T = 290$ (1), 90 К (2)), KI ($T = 90$ К); б – K_2ZnI_4 (II) ($T = 290$ (1), 90 К (2)).

сивная длинноволновая полоса A_1 при 4.97 эВ ($T = 90$ К), коротковолновая полоса B в измеряемой области спектра видна только при высоких температурах, при $T = 290$ К положение полосы B 5.69 эВ. После отделения полосы A_1 симметричным смешанным контуром на длинноволновом склоне полосы B наблюдается слабая полоса A_2 при 5.25 эВ.

С ростом температуры полоса A_1 сдвигается в длинноволновую область спектра, уширяется и ослабляется за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ), что свидетельствует об ее экситонном происхождении. По спектральному положению и соотношению сил осциллятора полосы A_1 и A_2 относятся, по-видимому, к одной экситонной серии с головной полосой A_1 (экситон $1s, n = 1$). В приближении Ванье–Мотта по спектральному по-

ложению полос A_1 и A_2 мы определили энергию связи экситона $R_{ex} = (4/3)(E_{A_2} - E_{A_1}) = 0.37$ эВ и ширину запрещенной зоны $E_g = E_{A_1} + R_{ex} = 5.34$ эВ.

Для интерпретации спектра поглощения K_2ZnI_4 целесообразно сравнить его со спектрами исходных компонент – ZnI_2 и KI . В спектре поглощения ZnI_2 (рис. 1) наблюдаются длинноволновые экситонные полосы X_1 (4.48 эВ) и X_2 (5.02 эВ), соответствующие прямым разрешенным переходам из валентной зоны, формируемой $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn в зону проводимости $4s$ Zn [5, 6]. Спектральный интервал между полосами X_1 и X_2 $\Delta E = E_{X_1} - E_{X_2} = 0.54$ эВ определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны ZnI_2 [5]. В исследуемом интервале длин волн в спектре поглощения KI наблюдается только длинноволновая полоса A при 5.84 эВ.

Полоса A_1 в K_2ZnI_4 занимает промежуточное положение между полосой X_1 в ZnI_2 и полосой A в KI , однако по спектральному положению она ближе к полосе X_1 в ZnI_2 ($\Delta E = E_{A_1} - E_{X_1} = 0.49$ эВ), чем к полосе A в KI ($\Delta E = E_{KI} - E_{A_1} = 0.87$ эВ), что позволяет предположить локализацию экситонных возбуждений в структурных элементах ZnI_4^{2-} кристаллической решетки. В пользу такой локализации свидетельствует близкое положение длинноволновой экситонной полосы в близких по структуре соединениях Rb_2ZnI_4 (4.95 эВ [7]) и Cs_2ZnI_4 (5.05 эВ [6]). В случае локализации экситонных возбуждений в тетраэдрах ZnI_4^{2-} верх валентной зоны в K_2ZnI_4 , как и в ZnI_2 , формируется, по-видимому, $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn , а зона проводимости – $4s$ -состояниями Zn .

Спектральный интервал между полосами A_1 и B , равный при $T = 290$ К $\Delta E = 0.845$ эВ, по-видимому, как в Cs_2ZnI_4 [6] и Rb_2ZnI_4 [7], определяется спин-орбитальным (СО) расщеплением верхней валентной зоны в K_2ZnI_4 . Известно, что для бинарных соединений величина СО расщепления определяется соотношением

$$\Delta_{CO} = C(\xi^{(1)}\Delta_{CO}^{(1)} + \xi^{(2)}\Delta_{CO}^{(2)}), \quad (1)$$

где $\Delta_{CO}^{(1,2)}$ – СО расщепление атомов, $\xi^{(1,2)}$ – характеризуют долю каждого из атомов в СО расщеплении соединения ($\xi^{(1)} + \xi^{(2)} = 1$) [8]. Обобщая формулу на тройное соединение, положив $C = 1$, $\Delta_{CO}^{(1)} = \Delta_{CO}(ZnI_2) = 0.54$ эВ [5], $\Delta_{CO}^{(2)} = \Delta_{CO}(KI) = 1.38$ эВ [8], и считая, что для K_2ZnI_4 $\Delta_{CO} = 0.845$ эВ, мы вычислили из (1) $\xi^{(1)} = 0.63$ и $\xi^{(2)} = 0.37$. Отсюда следует, что основной вклад в СО расщепление в K_2ZnI_4 вносит подрешетка ZnI_2 , что служит дополнительным доказательством локализации эк-

ситонных возбуждений в тетраэдрах ZnI_4^{2-} соединения.

Как уже отмечалось выше, при длительном хранении образцов (свыше 5 дней), спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 немного видоизменяется: полоса A_1 сдвигается в коротковолновую область и расщепляется на слабую (A_0 , 4.92 эВ) и интенсивную (A_1 , 5.06 эВ) полосы (рис. 1б). В спектре поглощения расщепление полосы A_1 проявляется асимметрией длинноволнового края полосы.

Для интерпретации спектров поглощения свежеприготовленного образца K_2ZnI_4 (I) (рис. 1а) и выдержанного в течение 5 дней (II) (рис. 1б) сравним их со спектрами близких соединений Rb_2ZnI_4 [7] и Cs_2ZnI_4 [6]. Известно, что Rb_2ZnI_4 , как и K_2ZnI_4 , при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинную решетку типа $SrGe_2S_4$ [7], а Cs_2ZnI_4 независимо от способа приготовления при $T = 290$ К имеет ромбическую решетку типа β - K_2SO_4 . Некоторые кристаллы такого же структурного типа A_2BX_4 в зависимости от условий выращивания могут существовать в обеих модификациях, например, Cs_2CdI_4 [4, 9]. Однако при нагревании в Cs_2CdI_4 наблюдается переход модификации типа $SrGe_2S_4$ в β - K_2SO_4 , обратный переход происходит при выдержке кристаллов Cs_2CdI_4 со структурой типа β - K_2SO_4 во влажной атмосфере [4, 9]. При этом край поглощения в моноклинной модификации Cs_2CdI_4 более длинноволновый, чем в ромбической [10]. По спектральному положению полоса A_1 в K_2ZnI_4 (I) (4.97 эВ) ближе к полосе A_1 в Rb_2ZnI_4 (4.95 эВ [7]), а в K_2ZnI_4 (II) (5.06 эВ) – к полосе A_1 в Cs_2ZnI_4 (5.05 эВ [6]). Следовательно, можно предположить, что спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 (I) соответствует кристаллической структуре типа $SrGe_2S_4$, а K_2ZnI_4 (II) – структуре типа β - K_2SO_4 . Однако это предположение требует проверки исследованием структуры, но такое исследование затруднительно из-за высокой гигроскопичности соединения.

Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы A_1

В области длинноволновой экситонной полосы (4.1–5.4 эВ) спектр поглощения измерялся в интервале температур 90–340 К при охлаждении образца. Измерения проводились на образцах обеих модификаций – (I) и (II). Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ полосы A_1 в обеих модификациях приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, для обеих модификаций прослеживается общая тенденция – с ростом T по-

лоса A_1 смещается в низкочастотную область спектра, ее полуширина растет. Причиной низкочастотного сдвига полосы A_1 и роста $\Gamma(T)$ с увеличением T является ЭФВ.

Вблизи температур $T_{c1} \approx 215$ К в K_2ZnI_4 (I) и $T_{c1} \approx 225$ К в K_2ZnI_4 (II) наблюдаются особенности в температурном ходе $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ – скачкообразный высокочастотный сдвиг $E_m(T)$ с понижением T , сопровождающийся ростом полуширины $\Gamma(T)$. По-видимому, вблизи T_{c1} имеет место фазовый переход. Скачки в температурном ходе $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ вблизи T_{c1} указывают на фазовый переход первого рода.

Вдали от температуры фазового перехода T_{c1} зависимость $E_m(T)$ линейная, коэффициенты температурного сдвига полосы A_1 для модификации (I) равны $dE_m/dT = -7.5 \times 10^{-4}$ эВ/К в интервале 220 К $< T \leq 340$ К и -4.4×10^{-4} эВ/К в интервале 90 К $\leq T \leq 210$ К, для модификации (II) -4.3×10^{-4} эВ/К (235 К $< T \leq 330$ К) и -4.6×10^{-4} эВ/К (90 К $\leq T \leq 218$ К). По порядку величины значения dE_m/dT типичны для ионных кристаллов, т.е. температурный сдвиг экситонной полосы A_1 обусловлен ЭФВ.

Необычен температурный ход полуширины полосы A_1 (рис. 2б). Вдали от температуры фазового перехода в интервале 90 К $\leq T < T_{c1}$ зависимость $\Gamma(T)$ линейна и подчиняется закону

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT,$$

где $a = d\Gamma/dT = 9.6 \times 10^{-4}$, 7.8×10^{-4} эВ/К в (I) и (II) соответственно, $\Gamma(0)$ – остаточное уширение, определяемое дефектами решетки, $\Gamma(0) = 0.14$ эВ в (I) и 0.15 эВ в (II).

Линейный ход $\Gamma(T)$ свидетельствует о низкой размерности экситонов в низкотемпературной фазе K_2ZnI_4 . Согласно [11], линейная зависимость $\Gamma(T)$ характерна для 2D-экситонов. Вывод о двумерности экситонов согласуется со строением кристаллической решетки K_2ZnI_4 и локализацией экситонных возбуждений в тетраэдрах ZnI_4^{2-} , образующих слои в плоскости ab кристалла, разделенные большим промежутком $c \sin \beta = 0.918$ нм, заполненным ионами K^+ [3, 4]. Расстояние между тетраэдрами в слое $d_{Zn-Zn} \approx 0.56$ нм существенно меньше расстояния между слоями, и трансляция экситонов по ZnI_4^{2-} -подрешетке происходит внутри слоя, т.е. вероятность перескока экситонов между слоями мала.

Вблизи температуры фазового перехода T_{c1} наблюдается аномальный рост $\Gamma(T)$ с уменьшением T , что указывает на появление дополнительного уширения экситонной полосы в низкотемпературной фазе. Такой аномальный рост полуширины экситонной полосы наблюдался в

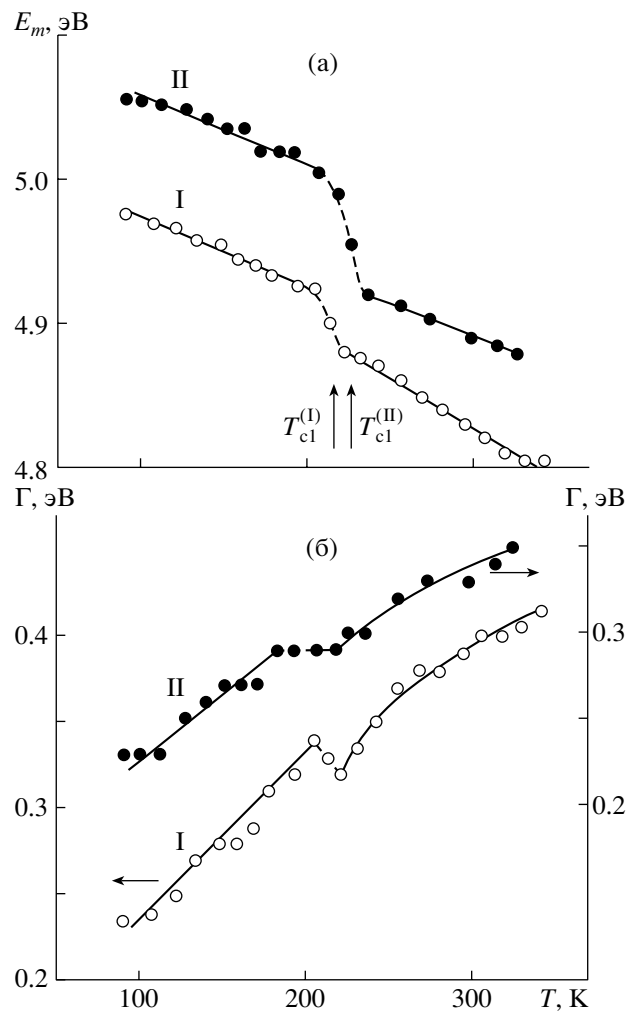


Рис. 2. Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) полосы A_1 в K_2ZnI_4 в модификациях (I) и (II) (зависимости $\Gamma(T)$ (I) и (II) смещены по шкале Γ).

сегнетоэластиках M_2CdI_4 ($M = K, Rb, Cs$) [10, 12, 13] и Cs_2ZnI_4 [6] при фазовом переходе в сегнетоэластическую фазу. Поэтому мы предполагаем, что и в K_2ZnI_4 при T_{c1} имеет место фазовый переход в полярную фазу. Увеличение Γ вблизи T_{c1} , по-видимому, связано с появлением доменной структуры и двойникования в полярной фазе [14]. Рассеяние экситонов на границах доменов приводит к дополнительному уширению экситонной полосы в полярной фазе.

Таким образом, из температурных зависимостей $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ длинноволновой экситонной полосы в тонкой пленке K_2ZnI_4 установлен фазовый переход 1-го рода при $T_{c1} \approx 215$ К в моноклинной модификации (I) и $T_{c1} \approx 225$ К в ромбической модификации (II). Значение $T_{c1} \approx 215$ К в тонких пленках K_2ZnI_4 (I) существенно ниже полученного в [1, 2] для монокристаллов $T_{c1} = 270$ К. Воз-

можной причиной такого расхождения T_{c1} в тонких пленках и монокристаллах может быть следующее. Во-первых, высокая термоинерционность тонких пленок. При охлаждении образца из-за термоинерционности фазовый переход происходит при более низкой температуре. Второй причиной может быть большая дефектность пленок по сравнению с монокристаллами. В этом случае теория [15] предсказывает снижение температуры фазового перехода, что подтверждается экспериментально [16].

В исследуемом интервале температур обнаружен только один фазовый переход – переход 1-го рода в полярную фазу при T_{c1} . Фазовый переход между полярными фазами, о котором упоминается в [1, 2], нами не обнаружен. Возможно, в тонких пленках он происходит при более низких температурах ($T_{c2} < 90$ К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследован электронный спектр поглощения тонких пленок K_2ZnI_4 . Из сравнения со спектрами ZnI_2 , Rb_2ZnI_4 , Cs_2ZnI_4 установлена локализация низкочастотных экситонных возбуждений в структурных элементах ZnI_4^{2-} кристаллической решетки K_2ZnI_4 . При такой локализации край междузонного поглощения в K_2ZnI_4 формируется прямыми разрешенными переходами с $E_g = 5.37$ эВ. Экситонные полосы A_1 и B соответствуют переходам из верхней валентной зоны, формируемой $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn в зону проводимости $4s$ Zn. Спектральный интервал между полосами A_1 и B определяется величиной СО расщепления верхней валентной зоны $\Delta_{CO} = 0.845$ эВ.

По-видимому, соединение K_2ZnI_4 существует в двух модификациях – (I) моноклинной (структура типа Sr_2GeS_4) и (II) ромбической (структура типа β - K_2SO_4). Из анализа температурной зависимости

спектрального положения и полуширины полосы A_1 в исследуемом интервале $90 \text{ К} < T \leq 340 \text{ К}$ выявлен фазовый переход 1-го рода при $T_{c1} \approx 215 \text{ К}$ в моноклинной и $T_{c1} \approx 225 \text{ К}$ в ромбической модификациях K_2ZnI_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimizu F., Anzai T., Sekiguchi H., Takashige M., Sawada S. // J. Phys. Soc. Jap. 1994. V. 63. № 2. P. 437.
2. Shimizu F., Takashige M. // Ferroelectrics. 2000. V. 238. P. 155.
3. Zandbergen B.H.W., Verschoor G.C., Ijdo D.I.W. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 1425.
4. Sjovald B.R. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. P. 667.
5. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2002. Т. 28. № 4. С. 406.
6. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 4. С. 631.
7. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2008. Т. 34. № 6. С. 599.
8. Cardona M. Modulation Spectroscopy. 1969. Перевод: Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972.
9. Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Flerov I.N., Vasilev A.D., Kruglik A.I., Kokov I.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. P. 441.
10. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 887.
11. Schreiber M., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. № 5. P. 1528.
12. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2206.
13. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2005. Т. 31. № 2. С. 222.
14. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
15. Гуревич Ю.Я., Иванов-Шниц А.К. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 10. С. 1593
16. Струков Б.А. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 95.