

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34:548.0

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Cs_2ZnI_4

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

* Харьковский национальный университет, 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 20.06.2007 г.

В окончательной редакции 22.10.2007 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок Cs_2ZnI_4 в интервалах энергий 3–6 эВ и температур 90–340 К. Установлено, что соединение относится к прямозонным диэлектрикам. Низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в структурных элементах ZnI_4 кристаллической решетки. По температурным зависимостям спектрального положения и полуширины низкочастотной экситонной полосы обнаружены фазовые переходы при 280 К (парафаза $\longleftrightarrow$ несоразмерная) и 135 К (несоразмерная $\longleftrightarrow$ моноклинная сегнетоэластическая), 96 К (моноклинная $\longleftrightarrow$ триклинная сегнетоэластическая). В сегнетоэластических фазах появляется дополнительное уширение экситонной полосы, связанное, по-видимому, с рассеянием экситонов на флуктуациях деформации в области доменных границ.

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

Независимо от способа приготовления кристаллов (из расплава или водного раствора) Cs_2ZnI_4 имеет при комнатной температуре ромбическую решетку типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ с параметрами $a = 10.86 \text{ \AA}$, $b = 8.2 \text{ \AA}$, $c = 14.64 \text{ \AA}$ (пространственная группа P_{nma} , $z = 4$) [1–3]. При понижении температуры соединение испытывает ряд фазовых переходов: при 120 К из основной соразмерной ромбической фазы в несоразмерную, при 108 К в моноклинную ($P2_1/n$, $z = 8$), при 96 К в триклинную сегнетоэластическую фазу ($P1$, $z = 4$) [1, 2]. Наличие фазовых переходов в Cs_2ZnI_4 установлено различными методами: рентгеноструктурными [1], из исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости [1, 4], двулучепреломления и спектров ядерного квадрупольного резонанса [1, 2]. Однако относительно температуры перехода в несоразмерную фазу имеются некоторые противоречия. Так, в работе [5] из температурных исследований спектров комбинационного рассеяния установлен фазовый переход в несоразмерную фазу при $T_{c1} \approx 270 \text{ К}$. В то же время в температурных исследованиях спектров ЯКР, двулучепреломления, диэлектрической проницаемости переход при $T_{c1} \approx 270 \text{ К}$ не проявляется [1, 2] и авторы считают, что переход в несоразмерную фазу происходит при $T_{c1} \approx 120 \text{ К}$, однако отмечают существование широкой предпереходной области ($\sim 100 \text{ К}$), в которой образуются кластеры – предшественники перехода в несоразмерную фазу.

Электронный спектр поглощения Cs_2ZnI_4 не исследовался. Представляет интерес изучение

влияния фазовых переходов на спектр поглощения Cs_2ZnI_4 . В настоящей работе исследуется спектр поглощения тонких пленок Cs_2ZnI_4 в широком интервале температур 90–340 К, включающем температуры фазовых переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для приготовления тонких пленок Cs_2ZnI_4 использовалась смесь химически чистых порошков CsI и ZnI_2 в заданном стехиометрическом составе. Соединение синтезировалось путем сплавления компонент смеси в вакууме. Тонкие пленки изготавливались термическим вакуумным осаждением сплава на нагретые до 80°C кварцевые подложки с последующим их отжигом в течение часа при той же температуре.

Качество и фазовый состав пленок контролировались по спектрам поглощения пленок при азотной температуре. Оптический контроль фазового состава возможен из-за существенного различия положения длинноволновой экситонной полосы в Cs_2ZnI_4 (5.0 эВ), ZnI_2 (4.48 эВ [6]) и CsI (5.8 эВ). При отклонении состава смеси $(\text{CsI})_{1-x}(\text{ZnI}_2)_x$ от стехиометрического $x^* = 0.33$ в спектре пленок Cs_2ZnI_4 появляется экситонная полоса ZnI_2 (4.48 эВ) при $x > x^*$, при $x < x^*$ интенсивность полосы B (рис. 1) существенно увеличивается по сравнению с полосой A_1 , что свидетельствует о наложении экситонной полосы CsI (5.8 эВ) на полосу B Cs_2ZnI_4 (5.73 эВ). Фазовый состав пленок дополнительно контролировался с помощью электронограмм.

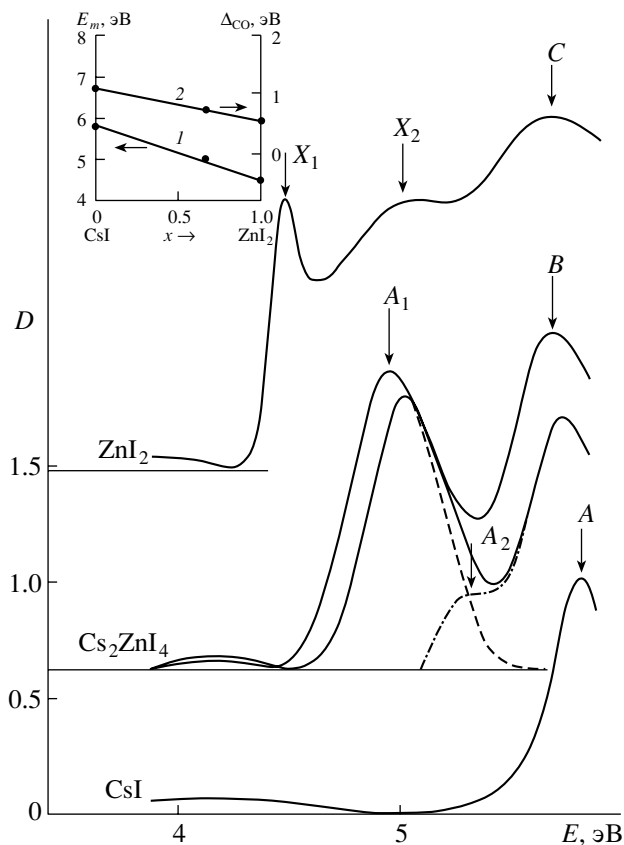


Рис. 1. Спектры поглощения ZnI_2 ($T = 90$ K), Cs_2ZnI_4 ($1 - T = 290$ K, $2 - T = 90$ K) и CsI ($T = 90$ K). На вставке – концентрационная зависимость положения E_m (1) и величины спин-орбитального расщепления Δ_{CO} (2) в ряду соединений CsI , Cs_2ZnI_4 и ZnI_2 .

Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной ~ 200 нм. Пленки Cs_2ZnI_4 негигроскопичны, при длительном хранении на воздухе остаются оптически гладкими, не рассеивающими. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–340 K при охлаждении и нагревании образцов.

Из-за наличия низкотемпературных фазовых переходов в Cs_2ZnI_4 и термоинерционности пленок спектр поглощения при азотной температуре стабилизировался только через час после охлаждения. Измерения спектра поглощения в области длинноволновой экситонной полосы при заданной температуре (± 5 K) проводились в течение 20 минут при нагревании образца и 30 мин. при его охлаждении.

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос $1s$ использовалась их аппроксимация в виде симметричного контура, имеющего промежуточный вид между лоренцевым и гауссовым контурами (смешанный контур) [7]. При обработке спектров с целью выделения $1s$ полос

и исключения поляритонных эффектов пропускание пленки τ анализировалось с помощью формулы Эйри, учитывающей френелевские потери на границах и интерференцию света при заданной толщине. Пропускание τ является сложной функцией энергии фотонов $E = h\nu$, оптических констант n и k и толщины. В случае лоренцева и гауссова контуров действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части диэлектрической проницаемости имеют вид

$$\epsilon_1(\xi) = \epsilon_0 + \epsilon_{2m}\xi/(1 + \xi^2),$$

$$\epsilon_2(\xi) = \epsilon_{2m}/(1 + \xi^2) \quad (\text{лоренцев контур}),$$

$$\epsilon_1(\xi_1) = \epsilon_0 + 2\pi^{-1/2}\epsilon_{2m}\exp(-\xi_1^2) \int_0^{\xi_1} \exp(x^2)dx,$$

$$\epsilon_2(\xi_1) = \epsilon_{2m}\exp(-\xi_1^2) \quad (\text{гауссов контур}),$$

где $\epsilon_{2m} \equiv \epsilon_2(E_m)$, $\xi = (E_m - E)/\Gamma$ и $\xi_1 = 2(\ln 2)^{1/2}(E_m - E)/\Gamma$ для лоренцева и гауссова контуров соответственно. Для промежуточного контура использовалась линейная комбинация $\epsilon_{1,2}(E) = (1 - \alpha)\epsilon_{1,2}^L(E) + \alpha\epsilon_{1,2}^G(E)$, при такой аппроксимации контур полосы близок к контуру Фохта. Величина ϵ_0 определяется вкладом в ϵ_1 за счет коротковолновых оптических переходов и равна 3.6 для Cs_2ZnI_4 . Спектральное положение $1s$ полосы E_m , ее полуширина Γ и ϵ_{2m} находились путем согласования измеренных спектров оптической плотности $D = -\ln \tau$ на длинноволновом склоне полос с расчетными зависимостями. Величина Γ в этом случае соответствует симметричной части экситонной полосы. Сила осциллятора с учетом смешивания контуров равна

$$f = (mV/4\pi e^2 \hbar^2)\epsilon_{2m}E_m\Gamma[1 - \alpha(1 - (\pi \ln 2)^{-1/2})],$$

где V – объем в расчете на один ион Zn в соединении, α – доля гауссовой составляющей контура.

Спектры поглощения тонких пленок Cs_2ZnI_4

В спектре поглощения тонких пленок Cs_2ZnI_4 (рис. 1) в измеренном спектральном интервале наблюдаются две интенсивные полосы – A_1 при 5.005 эВ и B при 5.73 эВ ($T = 90$ K). Резкий длинноволновый край полосы A_1 и ее большая интенсивность свидетельствуют о принадлежности Cs_2ZnI_4 к прямозонным диэлектрикам.

С ростом температуры полосы A_1 и B сдвигаются в длинноволновую область спектра и уширяются за счет экситон-фононного взаимодействия, что указывает на их связь с экситонными возбуждениями. Однако интенсивность полос при

$T = 290\text{ К}$ существенно больше, чем при $T = 90\text{ К}$. На этом факте мы остановимся ниже.

После отделения полосы A_1 симметричным смешанным контуром на длинноволновом склоне полосы B наблюдается слабый уступ A_2 при 5.29 эВ (рис. 1). Сила осциллятора полосы A_2 : существенно меньше силы осциллятора A_1 полосы $f_{A1}/f_{A2} \approx 7$. По спектральному положению и соотношению сил осциллятора A_1 и A_2 полосы, по-видимому, принадлежат к экситонной серии (экситоны $1s$ и $2s$ соответственно). Считая, что полосы A_1 и A_2 образуют экситонную серию, мы в приближении Ванье-Мотта по их положению определили энергию связи экситона $R_{\text{ex}} = 4/3(E_{A2} - E_{A1}) = 0.38\text{ эВ}$ и ширину запрещенной зоны $E_g = E_{A1} + R_{\text{ex}} = 5.385\text{ эВ}$.

Для интерпретации спектра поглощения тонких пленок Cs_2ZnI_4 сравним его со спектрами исходных компонент ZnI_2 и CsI (рис. 1). Край поглощения в ZnI_2 формируется прямыми разрешенными переходами с шириной запрещенной зоны $E_g = 4.62\text{ эВ}$ [6]. Длинноволновые полосы X_1 (4.48 эВ) и X_2 (5.02 эВ) в спектре поглощения ZnI_2 (рис. 1) соответствуют прямым разрешенным переходам между валентной зоной, формируемой состояниями $5p$ I и зоной проводимости $4s$ Zn. Спектральный интервал между ними $E_{X2} - E_{X1} = 0.54\text{ эВ}$ определяется спин-орбитальным расщеплением валентной зоны $5p$ ZnI_2 [6]. В CsI полоса A расположена при 5.8 эВ (рис. 1).

По спектральному положению полоса A_1 в Cs_2ZnI_4 занимает промежуточное положение между полосой X_1 в ZnI_2 и полосой A в CsI . Линейная зависимость положения длинноволновых экситонных полос в ряду соединений CsI , Cs_2ZnI_4 и ZnI_2 (см. вставку на рис. 1) согласно теории, развитой для многокомпонентных соединений [8], свидетельствует о возбуждении экситонов во всем объеме кристалла с участием обеих подрешеток соединения. Однако мы предполагаем локализацию экситонных состояний в структурных элементах ZnI_4 соединения, представляющих собой цепочки из тетраэдров ZnI_4 , ориентированные вдоль короткой оси b [1]. В пользу такой локализации свидетельствует более близкое положение полосы A_1 к полосе X_1 в ZnI_2 ($\Delta E = E_{A1} - E_{X1} \approx 0.53\text{ эВ}$), чем к полосе A в CsI ($\Delta E = E_{\text{CsI}} - E_{A1} \approx 1.32\text{ эВ}$). Кроме того, в близких изоструктурных соединениях M_2CdI_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) по низкотемпературным спектрам поглощения установлена локализация экситонных возбуждений в аналогичных структурных элементах CdI_4 решетки соединений [9, 10].

В случае локализации экситонных возбуждений в структурных элементах ZnI_4 верх валентной зоны в Cs_2ZnI_4 , как и в ZnI_2 , по-видимому, форми-

руется состояниями $5p$ I, зона проводимости – $4s$ состояниями Zn. Расстояние между полосами A_1 и B в Cs_2ZnI_4 $\Delta E_{A1,B} = E_B - E_{A1} = 0.72\text{ эВ}$ больше величины спин-орбитального расщепления валентной зоны в ZnI_2 $\Delta_{\text{CO}} = 0.53\text{ эВ}$ [6], но меньше $\Delta_{\text{CO}} = 1.06\text{ эВ}$ в CsI [11]. Для бинарных соединений величина спин-орбитального расщепления определяется соотношением

$$\Delta_{\text{CO}} = A(\xi^{(1)}\Delta_{\text{CO}}^{(1)} + \xi^{(2)}\Delta_{\text{CO}}^{(2)}),$$

где $\Delta_{\text{CO}}^{(1,2)}$ – атомные спин-орбитальные расщепления, $\xi^{(1,2)}$ характеризует долю каждого из атомов, составляющих соединение ($\xi^{(1)} + \xi^{(2)} = 1$) [11]. В нашем соединении $\Delta E_{A1,B}$ занимает промежуточное значение между Δ_{CO} CsI и Δ_{CO} ZnI_2 (вставка на рис. 1) и, по-видимому, определяется величиной спин-орбитального расщепления верхней валентной зоны в Cs_2ZnI_4 . Валентные зоны, сформированные состояниями p , расщепляются за счет спин-орбитального взаимодействия на дублет и синглет [11], т.е. соотношение сил осцилляторов полос A_1 и B должно быть $f_{A1}:f_B = 2:1$. В Cs_2ZnI_4 полоса B накладывается на непрерывный спектр междузонного поглощения A_1 полосы, поэтому выделение ее и точное определение силы осциллятора затруднительно. Но даже по грубым оценкам (без учета междузонного поглощения полосы A_1) сила осциллятора полосы B f_B меньше f_{A1} , т.е. при более точном определении f_B , по-видимому, соотношение $f_{A1}:f_B = 2:1$ может выполняться.

Таким образом, экситонные полосы A_1 и B в Cs_2ZnI_4 соответствуют прямым разрешенным переходам из верха валентной зоны, формируемой $5p$ состояниями I и, возможно, состояниями $4d$ Zn (см. ниже), в зону проводимости $4s$ Zn, а спектральный интервал между ними определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны.

Ослабление спектра поглощения при $T = 90\text{ К}$ по сравнению с более высокими температурами (рис. 1, 2) во всем спектральном интервале, увеличивающееся с увеличением времени выдержки образцов при $T = 90\text{ К}$ возможно обусловлено конденсацией на поверхности Cs_2ZnI_4 тонкой пленки жидкого кислорода (температура кипения жидкого кислорода $T_k = 90.02\text{ К}$). Показатель преломления жидкого кислорода $n = 1.52$ более низкий, чем Cs_2ZnI_4 $n = 1.92$ ($\lambda = 300\text{ нм}$), следовательно, тонкая пленка кислорода просветляет пленку Cs_2ZnI_4 . Показатель преломления Cs_2ZnI_4 определяется по пропусканию пленки по методике [12]. Это предположение мы проверяли на чистых подложках плавленого кварца (показатель преломления $n = 1.48$) и корунда ($n = 1.76$). Пропускание кварцевой подложки в УФ области при

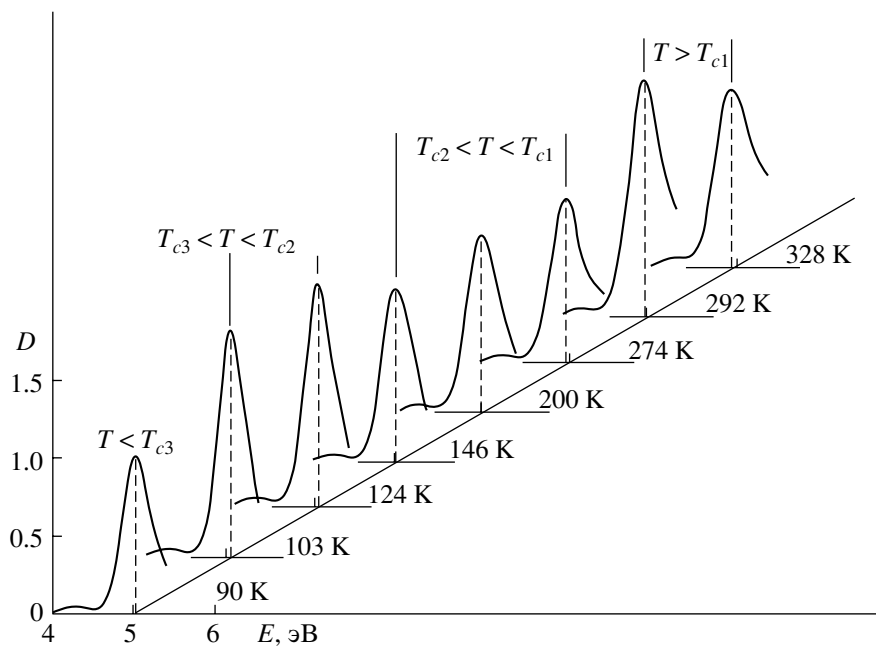


Рис. 2. Длинноволновая экситонная полоса поглощения в Cs_2ZnI_4 при различных температурах в интервале 90–328 К. Спектры получены при охлаждении образца. Толщина пленки 195 нм. Цифры у кривых – значения T .

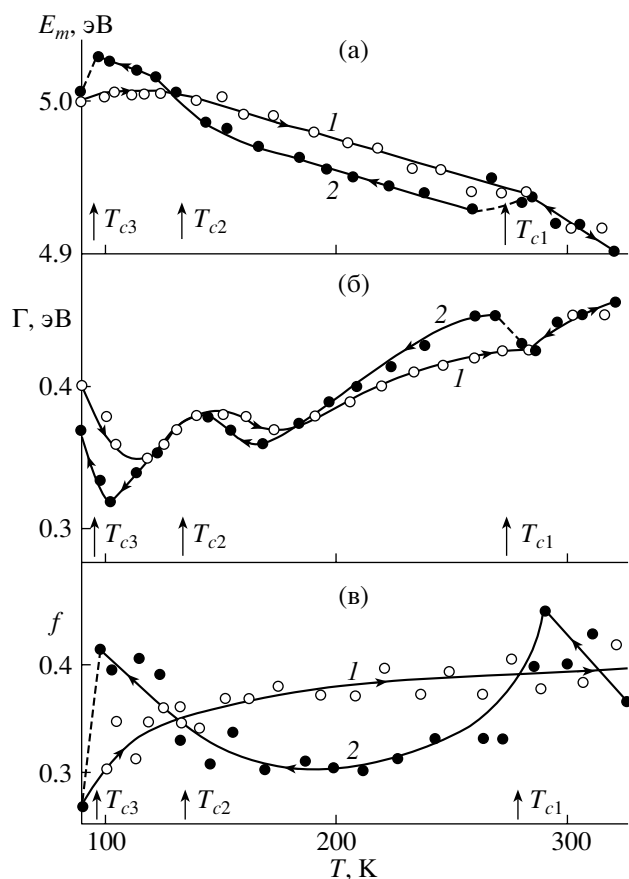


Рис. 3. Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ (а), полуширины $\Gamma(T)$ (б) и силы осциллятора $f(T)$ (в) полосы A_1 в Cs_2ZnI_4 , полученные при нагревании (1) и охлаждении (2) образца.

$T = 90$ К с течением времени немного уменьшалось, корунда, напротив, увеличивалось, что может свидетельствовать о конденсации на них тонкой пленки кислорода.

Однако могут быть и другие причины уменьшения силы осциллятора экситонных полос при $T = 90$ К: в частности, переход Cs_2ZnI_4 при $T < 96$ К в триклинную сегнетоэластическую фазу. Влияние фазовых переходов на спектр поглощения и параметры экситонной полосы Cs_2ZnI_4 будет обсуждаться ниже.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЭКСИТОННОЙ ПОЛОСЫ A_1

В области длинноволновой полосы A_1 (4.1–5.4 эВ) спектр поглощения измерялся в интервале температур 90–340 К, включающем температуры фазовых переходов, в 22 температурных точках при нагревании и охлаждении образца.

Спектры поглощения полосы A_1 при некоторых температурах приведены на рис. 2, температурные зависимости ее параметров – положения $E_m(T)$, полуширины $\Gamma(T)$ и силы осциллятора $f(T)$ – на рис. 3.

Как видно из рис. 3, вблизи температур $T_{c1} \approx 280$ К, $T_{c2} \approx 135$ К и $T_{c3} \approx 96$ К наблюдаются особенности в температурном ходе $E_m(T)$, $\Gamma(T)$ и $f(T)$. По-видимому, вблизи этих температур имеют место фазовые переходы. Для сегнетоэластиков со

структурой типа β -K₂SO₄ характерна следующая последовательность фазовых переходов: основная соразмерная парафаза $\longleftrightarrow$ несоразмерная фаза (T_{c1}), несоразмерная $\longleftrightarrow$ моноклинная сегнетоэластическая фаза (T_{c2}) и моноклинная $\longleftrightarrow$ триклинная сегнетоэластические фазы (T_{c3}).

Температурные зависимости положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ полосы A_1 снятые при нагревании (рис. 3, кривая 1) и охлаждении (рис. 3, кривая 2) образца, существенно различаются из-за эффектов термической памяти. Наибольшее различие в прямом и обратном ходе $E_m(T)$, $\Gamma(T)$ и $f(T)$ наблюдается при $T < T_{c1}$. При $T > T_{c1}$ прямой и обратный ход $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ совпадают, что характерно для парафазы.

Из рис. 3а видены общий сдвиг максимума полосы A_1 E_m в низкочастотную область и увеличение полуширины Γ с ростом T . Основной причиной общих закономерностей для зависимостей $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ является экситон-фононное взаимодействие (ЭФВ). Вдали от температур фазовых переходов T_{ci} наблюдается линейное уменьшение E_m с ростом T : в интервале $T_{c3} < T < T_{c2}$ $dE_m/dT = -5.0 \times 10^{-4}$ эВ/К, при $T_{c2} < T < T_{c1}$ $dE_m/dT = -4.2 \times 10^{-4}$ эВ/К, при $T > T_{c1}$ $dE_m/dT = -9.1 \times 10^{-4}$ эВ/К. Значения dE_m/dT по порядку величины типичны для сходных ионных кристаллов, т.е. температурный сдвиг определяется ЭФВ.

Температурный ход $\Gamma(T)$ вдали от T_{ci} также линейен (рис. 3б), что свидетельствует о низкой размерности экситонов в Cs₂ZnI₄. Согласно теории [13], линейная зависимость $\Gamma(T)$ характерна для 2D экситонов, что согласуется со строением решетки Cs₂ZnI₄ (структура типа β -K₂SO₄) и предположением о локализации экситонных возбуждений в ZnI₄ – тетраэдрах, образующих слои в плоскости ab ромбического кристалла, разделенные большим промежутком $c = 14.64$ Å, заполненным ионами Cs⁺.

Вблизи температур фазовых переходов в температурном ходе $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ наблюдаются скачки и изломы (рис. 3а, 3б). Как уже отмечалось выше, в парафазе ($T > T_{c1}$) прямой и обратный ход $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ совпадают. При снижении температуры ($T < T_{c1}$) полоса A_1 скачком сдвигается в низкочастотную область на 0.016 эВ, при этом ее полуширина увеличивается на 0.025 эВ (рис. 3а, 3б, кривая 2). Такое anomальное поведение $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ обусловлено, по-видимому, фазовым переходом в несоразмерную фазу при $T_{c1} \approx 280$ К. Ход $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ в интервале $T_{c2} < T < T_{c1}$ типичен для несоразмерной фазы и обусловлен зарождением солитонов вблизи T_{c1} , переходящих в домены при подходе к T_{c2} [14, 15].

При подходе к T_{c2} со стороны высоких T полоса A_1 в узком интервале 125–145 К сдвигается в высокочастотную область на 0.03 эВ, полуширина ее при этом увеличивается. Высокочастотный сдвиг полосы A_1 обусловлен, по-видимому, увеличением объема элементарной ячейки в моноклинной сегнетоэластической фазе [1]. Переход в триклинную сегнетоэластическую фазу при T_{c3} сопровождается скачкообразным сдвигом полосы A_1 в низкочастотную область спектра и ростом ее полуширины. Рост $\Gamma(T)$ при переходах в сегнетоэластические фазы наблюдался и для других сегнетоэластиков (M₂CdI₄, M = K, Rb, Cs [9, 10, 14]) и указывает на появление дополнительного механизма уширения экситонных полос. По-видимому, увеличение Γ в сегнетоэластических фазах связано с появлением доменной структуры и двойникования в этих фазах [15]. Рассеяние экситонов на границах доменов и, возможно, на флуктуациях деформации в районе границ приводит к дополнительному уширению экситонных полос в сегнетоэластических фазах.

В зависимостях $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$, полученных при нагревании образца, наблюдаются изломы при тех же T_{ci} .

Таким образом, из анализа зависимостей $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ установлены фазовые переходы при $T_{c1} \approx 280$ К, $T_{c2} \approx 135$ К и $T_{c3} \approx 96$ К. В сегнетоэластиках, как правило, фазовый переход при T_{c1} является переходом второго рода, а при T_{c2} и T_{c3} – первого рода, близкий ко второму. Однако в зависимостях $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$, снятых при охлаждении образца, наблюдаются скачки при всех трех T_{ci} , что характерно для фазовых переходов 1-го рода. Полученное значение $T_c \approx 96$ К хорошо согласуется с значениями T_{c3} , установленными другими методами [1, 2, 4], значение $T_{c2} \approx 135$ К несколько выше полученного в [1, 2], $T_{c1} \approx 280$ К близко к полученному в [5].

Фазовые переходы оказывают существенное влияние на температурный ход силы осциллятора $f(T)$ полосы A_1 (рис. 3с). В парафазе ($T > T_{c1}$) и моноклинной сегнетоэластической фазе ($T_{c3} < T < T_{c2}$) с ростом T $f(T)$ уменьшается (рис. 3в, кривая 2), что указывает на бесфононный характер A_1 полосы, так как сила осциллятора бесфононных полос понижается за счет фактора Дебая–Валлера [16]. Однако переход из наиболее упорядоченной парафазы в несоразмерную (T_{c1}) сопровождается уменьшением $f(T)$ с одновременным ростом $\Gamma(T)$. $f(T)$ уменьшается также при переходе моноклинная $\rightarrow$ триклинная сегнетоэластическая фаза (T_{c3}), при этом полуширина полосы A_1 резко увеличивается. Уменьшение силы осциллятора полосы A_1 при переходах парафаза $\rightarrow$ несоразмерная (T_{c1}) и моноклинная $\rightarrow$ триклинная сегнето-

эластическая фаза (T_{c3}) видно и из измеренных спектров оптической плотности (рис. 2). Кроме того, в триклинной фазе доля гауссовой составляющей в смешанном контуре увеличивается по сравнению с высокотемпературной моноклинной фазой. Причинами возникновения гауссовой составляющей в исходном лоренцевом контуре экситонной полосы является разупорядочение кристаллической решетки за счет дефектов [17] и рост динамического неоднородного уширения с ростом температуры за счет увеличения концентрации фононов и их взаимодействия [18]. Следовательно, моноклинная сегнетоэластическая фаза более упорядочена, чем триклинная, что согласуется с существенным ростом полуширины полосы A_1 при переходе в триклинную фазу (T_{c3}).

Возможно, что уменьшение силы осциллятора полосы A_1 при $T = 90$ К (рис. 1–3) обусловлено не только просветлением пленки Cs_2ZnI_4 пленкой жидкого кислорода, о чем говорилось выше, но и разупорядочением кристаллической решетки при переходе из более упорядоченной моноклинной в менее упорядоченную триклинную сегнетоэластическую фазу. Сходное уменьшение $f(T)$ при переходе из моноклинной в триклинную сегнетоэластическую фазу наблюдалось нами в Rb_2CdI_4 [14] и Cs_2CdI_4 [19]. По-видимому, уменьшение силы осциллятора полосы A_1 при переходе из упорядоченной парафазы в несоразмерную (T_{c1}) также связано с разупорядочением решетки.

Как уже отмечалось выше, структурным элементом решетки Cs_2ZnI_4 являются тетраэдры ZnI_4 , образующие периодическую цепочку вдоль короткой оси $\mathbf{b}$ кристалла. Известно, что в галогенидах меди тетраэдрическая связь приводит к смешиванию состояний d Cu^+ и состояний p I^- в верхней валентной зоне [20, 21]. Возможно, в Cs_2ZnI_4 тетраэдрическая связь в ZnI_4 также способствует смешиванию состояний $4d$ Zn^{2+} и состояний $5p$ I^- увеличивающемуся с разупорядочением решетки. Примесь состояний d приводит к частичному запрету на оптический переход, который снимается с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного можно сделать вывод о локализации экситонных возбуждений в структурных элементах ZnI_4 кристаллической решетки Cs_2ZnI_4 . Край поглощения в Cs_2ZnI_4 формируется прямыми разрешенными переходами из верхней валентной зоны, сформированной состояниями $5p$ I^- и частично состояниями $4d$ Zn , в зону проводимости $4s$ Zn , а спектральный интервал между полосами A_1 и B определяется величиной спин-орбитального расщепления верхней валентной зоны.

При исследовании температурной зависимости спектрального положения, полуширины и силы осциллятора длинноволновой экситонной полосы в Cs_2ZnI_4 выявлены фазовые переходы при $T_{c1} \times 280$ К, $T_{c2} \times 135$ К и $T_{c3} \times 96$ К. Температурный ход параметров экситонной полосы указывает на фазовые переходы 1-го рода при всех трех T_{ci} .

В полярных сегнетоэластических фазах уширение экситонных полос определяется двумя механизмами – экситон-фононным взаимодействием и рассеянием экситонов на стенках доменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова И.П., Примак С.В., Шеметьев Е.В., Круглик А.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1344.
2. Мельникова С.В., Примак С.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2173.
3. Kurihama T., Izumi T., Shimizu F. // *Ferroelectrics*. 1999. V. 229. № 1–4. P. 195.
4. Gesi K. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1981. V. 50. № 11. P. 3535.
5. Lamba O.P., Patel M.B., Ram S., Prem Chaud, Bist H.D. // *Solid State Commun.* 1984. V. 50. № 4. P. 321.
6. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2002. Т. 28. № 4. С. 406.
7. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Сунь Цзя-Линь // *Оптика и спектр.* 1995. Т. 78. № 3. С. 436.
8. Onodera Y., Toyozawa Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1967. V. 22. № 3. P. 833.
9. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2003. Т. 29. № 8. С. 922.
10. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 3. С. 460.
11. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. 416 с. (Cardona M. *Modulation Spectroscopy*. 1969)
12. Милославский В.К., Рыбалка А.И. // *Опт. и спектр.* 1975. Т. 39. В. 2. С. 356.
13. Schreiber M., Toyozawa Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1982. V. 51. № 5. P. 1528.
14. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2206.
15. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
16. Matsuura M., Buttner H. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. № 2. P. 679.
17. Акопян И.Х., Громов Д.Н., Мищенко А.В., Мононов А.Е., Новиков Б.В., Яуфман М.Д. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2628.
18. Милославский В.К., Юнакова О.Н. // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 57. В. 1. С. 85.
19. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 887.
20. Blacha A., Ves S., Cardona M. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 27. P. 6346.
21. Goldmann A. // *Phys. Stat. Sol.* 1977. V. 81. P. 9.