

Влияние фазовых переходов на экситонный спектр поглощения K_2CdI_4

О.Н. Юнакова¹, В.К. Милославский¹, Е.Н. Коваленко²

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники
пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166, Украина

Статья поступила в редакцию 25 июня 2004 г., после переработки 30 августа 2004 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок K_2CdI_4 в интервале энергий 3,6–5,1 эВ и температур 90–430 К при нагревании и охлаждении. По температурной зависимости спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ длинноволновой экситонной полосы в K_2CdI_4 обнаружены фазовые переходы II рода при 400 и 220 К и I рода при 320 К. Последовательность фазовых переходов в K_2CdI_4 подобна последовательности в близких соединениях Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 .

Досліджено спектр поглинання тонких плівок K_2CdI_4 в інтервалі енергій 3,6–5,1 еВ і температур 90–430 К при нагріванні й охолодженні. По температурній залежності спектрального положення $E_m(T)$ і напівширини $\Gamma(T)$ довгохвильової екситонної смуги в K_2CdI_4 виявлено фазові переходи II роду при 400 і 220 К та I роду при 320 К. Послідовність фазових переходів в K_2CdI_4 подібна до послідовності у близьких сполуках Rb_2CdI_4 і Cs_2CdI_4 .

PACS: 77.80.–e, 77.80.Bh, 78.40.–q

Согласно ранним термографическим исследованиям, в системе $KI-CdI_2$ образуется соединение K_4CdI_6 , а в соответствующих системах с рубидием и цезием – Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 [1]. Однако рентгеноструктурные исследования сплавленных порошков молярного состава K_4CdI_6 не подтверждают образование такого соединения [2]. В [3] было показано, что в системе $KI-CdI_2$ образуется соединение K_2CdI_4 . Такой вывод сделан нами на основании сравнения спектров поглощения тонких пленок заданного молярного состава со спектрами указанных выше соединений [3].

Спектр поглощения тонких пленок K_2CdI_4 [3] по структуре и спектральному положению основных полос поглощения подобен спектрам соединений Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 со структурой типа $\beta-K_2SO_4$ [4,5], относящихся к собственным сегнетоэластикам с несоразмерной фазой. Для них установлена следующая последовательность фазовых переходов: парафаза \leftrightarrow несоразмерная при T_{c1} , несоразмерная \leftrightarrow I сегнетоэластическая (моноклинная) при T_{c2} и I \leftrightarrow II сегнетоэластические при T_{c3} [6,7]. Фазовые

переходы в этих соединениях оказывают существенное влияние на экситонный спектр [4,5], что позволяет методом экситонной спектроскопии выявить фазовые переходы и исследовать их характер.

В настоящей работе исследуется спектр поглощения нового соединения K_2CdI_4 в области длинноволновой экситонной полосы в широком температурном интервале, включающем температуры возможных фазовых переходов, с целью выявления фазовых переходов и исследования их влияния на экситонный спектр.

Эксперимент

Тонкие пленки K_2CdI_4 толщиной ~ 100 нм получали испарением в вакууме смеси чистых порошков CdI_2 и KI заданного стехиометрического состава на нагретые до $100^\circ C$ кварцевые подложки по методике, описанной в [4,5]. Смесь порошков предварительно расплавляли под экраном, выпаривали жидкую фракцию расплава, а оставшийся кристалличе-

ский осадок испаряли на подложку при более высокой температуре. Образцы отжигали в течение часа при $T_{\text{ann}} = 120^\circ\text{C}$.

Из-за высокой гигроскопичности в пленках K_2CdI_4 , вынесенных из вакуума и охлажденных на воздухе до комнатной температуры, появляется сильное светорассеяние. Для избежания этого образец нагретым переносили в вакуумный криостат, медный палец которого предварительно нагревали до 70°C . После откачки криостата образцы в вакууме сохраняются длительное время.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 3,6–5,1 эВ и интервале температур 90–430 К, включающем температуры возможных фазовых переходов. В интервале 90–343 К измерение спектров проводили в вакуумном криостате, при более высоких температурах — в обычном термостате. При каждом измерении образец при заданной температуре выдерживали 20 мин.

При увеличении температуры контур экситонной полосы изменяется от почти чисто лоренцева при 90 К до чисто гауссова при $T \geq 290$ К за счет экситон-фононного взаимодействия. В связи с этим в интервале $90 \text{ К} \leq T \leq 290 \text{ К}$ полосу аппроксимировали линейной комбинацией лоренцева и гауссова контуров. При такой аппроксимации контур близок к контуру Фохта [8]. Изменение контура экситонной полосы при увеличении температуры от чисто лоренцева при 90 К до чисто гауссова при $T = 290$ К установлено нами для целого ряда как бинарных (CuCl , CuBr , CuI , AgI [9] и др.), так и комплексных (Ag_2CdI_4 , $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, Cs_2CdI_4 [4,10] и др.) соединений. Параметры длинноволновой экситонной полосы (спектральное положение E_m , полуширина Γ и ε_{2m}) определяли путем аппроксимации экспериментальной зависимости симметричным одноосцилляторным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров [8].

Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы в K_2CdI_4

В области спектра 3,6–5,1 эВ в K_2CdI_4 наблюдаются интенсивная A_0 -полоса при 4,612 эВ и более слабая A_1 -полоса при 4,97 эВ (рис. 1). При увеличении температуры A_0 - и A_1 -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия, что указывает на их связь с экситонными возбуждениями. Спектральное положение A_0 -полосы (4,612 эВ) в координатах $E_m(x)$, где x — молярная концентрация в системе $(2KI)_{1-x}(\text{Cd}_{0,5}\text{I})_x$, расположено на прямой линии, соединяющей E_m экситонного пика в KI (5,84 эВ) и X_1 -пика в CdI_2 (4,04 эВ) при $x = 2/3$, что свидетельствует о принадлежности поло-

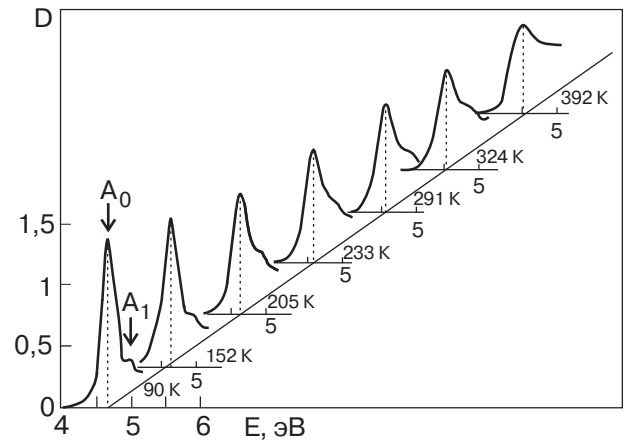


Рис. 1. Длинноволновые экситонные полосы поглощения в K_2CdI_4 при различных температурах. Спектры получены при нагревании образца. Толщина пленки 145 нм.

сы соединению K_2CdI_4 . Возможное соединение K_4CdI_6 ($x = 0,5$) имело бы длинноволновый пик при 4,94 эВ. О принадлежности спектра соединению K_2CdI_4 свидетельствует также близость положения A_0 -полосы и соответствующих полос в Rb_2CdI_4 (4,63 эВ) и Cs_2CdI_4 (4,65 эВ) [4,5].

Резкий длинноволновый край A_0 -полосы и ее большая интенсивность свидетельствуют, что K_2CdI_4 является прямозонным диэлектриком.

Параметры A_0 -полосы (положение E_m , полуширина Γ и ε_{2m}) определялись в 23 температурных точках при нагревании и охлаждении образца.

Зависимости $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$, снятые при нагревании и охлаждении образца, существенно отличаются (рис. 2) из-за эффектов термической памяти в образце, проявляющихся в сегнетоэластиках. В температурной зависимости $E_m^\uparrow(T)$, снятой при нагревании, наблюдаются изломы при $T_{c3} \approx 220$ К, $T_{c2} \approx 320$ К и $T_{c1} \approx 400$ К. Вблизи этих температур наблюдаются также особенности в обратном ходе $E_m^\downarrow(T)$ и зависимостях $\Gamma(T)$, снятых при нагревании и охлаждении образца, т.е., по-видимому, в районе этих температур имеют место фазовые переходы. Предположив в K_2CdI_4 ту же последовательность фазовых переходов, что и в изоморфных соединениях Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 , проанализируем зависимости $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ при прямом и обратном ходе T .

С ростом температуры A_0 -полоса линейно сдвигается в длинноволновую область спектра с $dE_m/dT = -5,68 \cdot 10^{-4}$ эВ/К в интервале температур 90–220 К. При $T_{c3} \approx 220$ К наблюдается излом в зависимости $E_m^\uparrow(T)$, и в интервале 220–300 К температурный коэффициент сдвига немного уменьшается: $dE_m/dT = -4,0 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. В районе $T_{c2} \approx 320$ К наблюдается

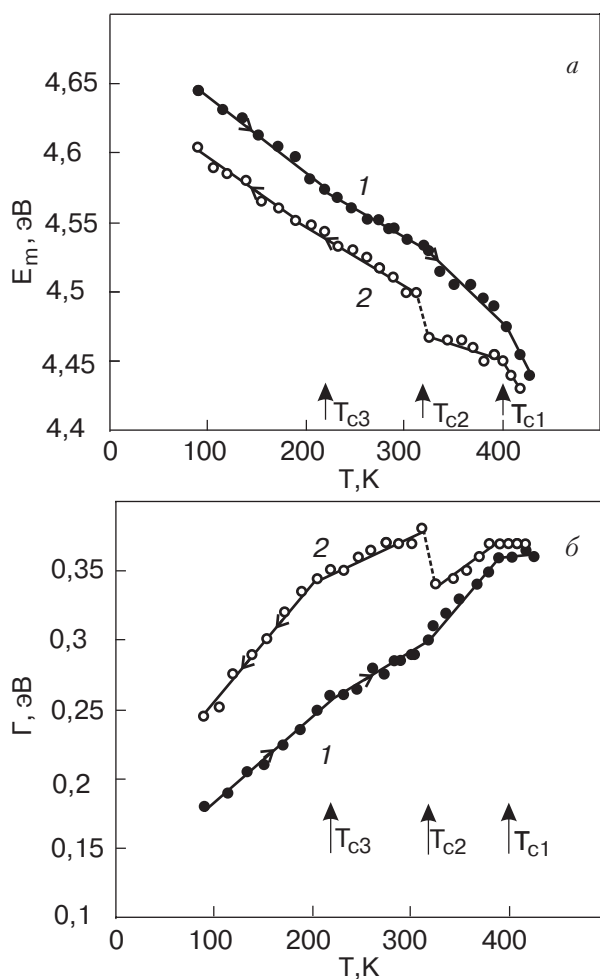


Рис. 2. Температурные зависимости положения E_m (а) и полуширины Γ (б) A_0 -полосы в K_2CdI_4 , полученные при нагревании (1) и охлаждении (2) образца.

излом в $E_m^\downarrow(T)$, и в интервале 320–400 К $dE_m/dT = -6,8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Еще большее значение $dE_m/dT = -1,5 \cdot 10^{-3}$ эВ/К в парафазе при $T > 400$ К. Следует отметить, что в температурной зависимости $E_m^\uparrow(T)$, снятой при нагревании, фазовые переходы слабо проявляются, размыты по температуре, что обусловлено, по-видимому, термической инерционностью образца, вследствие чего II сегнетоэластическая фаза частично сохраняется в области существования I сегнетоэластической фазы (220 К < T < 320 К), I сегнетоэластическая — в несоразмерной (320 К < T < 400 К).

Полуширина A_0 -полосы при нагревании растет линейно во всем интервале температур по закону

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

где $a = d\Gamma/dT$, $\Gamma(0)$ — остаточное уширение, определяемое дефектностью решетки. В области существования фаз $d\Gamma/dT$ составляет

II сегнетоэластическая (90 К < T < 220 К)

$d\Gamma/dT = 6,23 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\Gamma(0) = 0,122$ эВ;

I сегнетоэластическая (220 К < T < 320 К)

$d\Gamma/dT = 5,8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\Gamma(0) = 0,120$ эВ;

несоразмерная (320 К < T < 400 К)

$d\Gamma/dT = 7,14 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\Gamma(0) = 0,08$ эВ.

В области парафазы ($T > 400$ К) $\Gamma(T)$ выходит на насыщение, что, по-видимому, обусловлено близостью температур в этом интервале к температуре плавления K_2CdI_4 (210°C [1]). Линейный ход $\Gamma(T)$ указывает на низкую размерность экситонов в K_2CdI_4 . Согласно теории [11], развитой для экситон-фононного взаимодействия в кристаллах различной размерности, линейная зависимость $\Gamma(T)$ присуща 2D экситонам. Большее значение остаточного уширения в низкотемпературных сегнетоэластических фазах характеризует их большую дефектность по сравнению с несоразмерной фазой.

Из-за высокой термоинерционности образцов обратный ход $E_m^\downarrow(T)$ не совпадает с прямым даже в области существования парафазы, однако значения коэффициентов температурного сдвига $dE_m^\downarrow/dT = -1,17 \cdot 10^{-3}$ эВ/К близки. В несоразмерной фазе в зависимостях $E_m^\downarrow(T)$ и $\Gamma^\downarrow(T)$ при обратном ходе наблюдается скачок при T_{c2} , указывающий на фазовый переход I рода. Такой ход зависимости $E_m^\downarrow(T)$ в области несоразмерной фазы, по-видимому, обусловлен формированием солитонов и их пиннингом при подходе к T_{c2} , частично сохраняющемся и в полярной фазе при $T < 320$ К. Увеличение Γ в более низкотемпературных сегнетоэластических фазах ($T < 320$ К) по сравнению с несоразмерной (320 К < T < 400 К) указывает на наличие в них дополнительного механизма уширения. Вклад в уширение за счет экситон-фононного взаимодействия в несоразмерной и сегнетоэластических фазах близок, о чем свидетельствуют близкие значения $d\Gamma/dT$ в этих фазах. Дополнительное уширение экситонной полосы в сегнетоэластических фазах, по-видимому, обусловлено рассеянием экситонов на границах доменов.

Таким образом, из исследования зависимостей $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ в K_2CdI_4 установлены фазовые переходы II рода при $T_{c1} \approx 400$ К и $T_{c3} \approx 220$ К и I рода при $T_{c2} \approx 320$ К. Температурный ход $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ в интервале 320 К < T < 400 К типичен для несоразмерной фазы: более сильный температурный гистерезис в низкотемпературной области вблизи T_{c2} и более слабый вблизи T_{c1} . На основании сказанного выше можно сделать вывод, что в K_2CdI_4 , по-видимому, наблюдается та же последовательность фазовых переходов, что и в Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 .

1. И.Н. Беляев, Е.А. Шургинов, Н.С. Кудряшов, *Журн. неорганической химии*, **17**, 2812 (1972).
2. Н.Р. Beck and W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **562**, 102 (1988).

3. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ* принята в печать (2004)
4. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ* **45**, 887 (2003).
5. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **29**, 922 (2003).
6. K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, I.N. Flerov, A.D. Vasilev, A.I. Kruglik, and I.T. Kokov, *Phys. Status Solidi A* **105**, 441 (1988).
7. V. Teuchard, M. Louer, J.P. Auffredic, and D. Louer, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 414 (1987).
8. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Кинь, *Опт. и спектр.* **78**, 436(1995).
9. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова. *Опт. и спектр.* **57**, 95 (1984); В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *УФЖ* **31**, 50 (1986); В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *УФЖ* **32**, 362 (1987).
10. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ* **43**, 1037 (2001); Е.Н. Коваленко, В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *ФТТ* **40**, 1022 (1998).
11. M. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).

Influence of phase transitions on excitonic absorption spectrum K_2CdI_4 .

O.N. Yunakova, V.K. Miloslavsky, and E.N. Kovalenko

The absorption spectrum of K_2CdI_4 thin films was studied at energies ranged from 3,6 to 5,1 eV in a temperature interval 90–430 K on heating and cooling. The temperature dependences of spectral position and halfwidth of the long-wave exciton band, $E_m(T)$ and $\Gamma(T)$, in K_2CdI_4 display second-order phase transitions at 400 and 220 K and first-order ones at 320 K. The sequence of the phase transitions in K_2CdI_4 is similar to that in Rb_2CdI_4 and Cs_2CdI_4 .