ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 4 (2000) с. 464–469

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 4 (2000) p. 464–469

СПЕКТРОСКОПІЯ КРИСТАЛІВ Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn

О. М. Бердичевський, В. В. Вістовський, І. П. Пашук, М. С. Підзирайло
Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Кирила і Мефодія 8, Львів, Україна
(Отримано 22 вересня 1999 р.; в остаточному вигляді — 28 грудня 2000 р.)

Проведено вимірювання спектрів фотолюмінесценції, збудження фотолюмінесценції та відбивання кристалів A_2ZnI_4:Mn^{2+} (A = Cs, Rb) в температурному інтервалі 77–300 К. Зі спектрів відбивання визначено ширини заборонених зон та параметри екситонів. Спектр фотолюмінесценції в обох випадках складається із зеленої смуги з положеннями 18285 та 18309 см$^{-1}$ для обох кристалів відповідно. Проведено ідентифікацію спостережуваних смуг збудження фотолюмінесценції з відповідними електронними переходами в йоні Mn^{2+}. Визначено параметри Рака B, C і Dq для обох кристалів у тетраедричній координації йона домішки.
Ключові слова: кристали, екситони, спектри фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції, домішки

PACS number(s): 78.55.Fv, 61.72.–y, 81.10.Fq

I. ВСТУП

Кристали типу A_2BX_4 протягом останніх десятиріч привертали значну увагу дослідників. Причиною цього є їх зручність для вивчення широкого кола фізичних явищ, зокрема феро- та сеґнетоелектричних властивостей, фазових переходів, проявів ефектів вібронних взаємодій та ін.

Кристали класу A_2ZnI_4 (A = Cs, Rb) належать до структури типу β–K_2SO_4 ромбічної сингонії (просторова група D_{2h}^{16}–P_{nma}). Параметри елементарної комірки для кристала Cs_2ZnI_4 становлять $a = 8.29$, $b = 14.45$, $c = 10.84$ Å при 293 К [1]. У цьому кристалі наявні три фазові переходи при 96, 108 і 120 K [2].

З оптичних досліджень кристала Cs_2ZnI_4 на сьогодні відомі праці з вивчення двозаломлення [3] і спектрів КРС [4]. Цікавою рисою спектрів КРС кристала Cs_2ZnI_4 є надзвичайна температурна чутливість їхньої низькочастотної ділянки (нижче від 90 см$^{-1}$) [4].

Спектри поглинання й люмінесценції кристалів з домішками йонів перехідних металів, зокрема йонів Mn^{2+}, мають складний характер. Тому значний інтерес можуть становити дослідження структури енерґетичних рівнів домішки, визначення параметрів кристалічного поля і вплив на спектри різних фізичних чинників (зміна температури, тиску та ін.)

У цій праці наведено результати досліджень спектрів відбивання, фотолюмінесценції, збудження фотолюмінесценції та їхніх температурних залежностей (77–300 K), активованих йонами марґанцю кристалів Rb_2ZnI_4 та Cs_2ZnI_4.

II. МЕТОДИКА РОСТУ КРИСТАЛІВ ТА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Галоїдні сполуки із загальною формулою $A_mB_nX_l$, де A — йони лужних, B — лужноземельних металів, X — галоген, здебільшого мають йонний тип зв'язку, тому закономірності їхньої будови визначаються загальними принципами будови йонних кристалів [5].

Кристали Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4 вирощено з розплаву еквімолярних компонент CsI або RbI (марки "ОСЧ") і ZnI_2 (марки "ХЧ") методом Бріджмена–Стокбарґера. Вихідну сировину ZnI_2 старанно очищали методом багатократної перекристалізації. Концентрацію активатора в розплаві змінювали в межах $2.5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3}$ моль%. Розподіл активатора за висотою кристала змінювали приблизно на 15%. Зразки задовільної якости одержано при швидкості росту 8 мм/год.

Спектральні вимірювання проведено на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР–6. Під час вимірювань зразки поміщали в азотний кріостат. Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції були скориґовані на спектральну чутливість установки.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

A. Спектри відбивання

Спектри відбивання кристалів Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4 при 77 К (рис. 1 криві 1, 2) характеризуються чітко вираженими екситонними піками, положення яких наведено в таблиці 1. При підвищенні температури до 293 К максимуми піків відбивання зміщуються в бік менших енерґій (≈ 0.056 еВ). Використовуючи відомі співвідношення для енерґії екситона, енерґії зв'язку екситона та його радіуса [6]:

$$E_n = E_g - \frac{F}{n^2}, \qquad F = \left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{R}{\varepsilon^2}, \qquad r_n = a_0\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon n^2,$$

де E_g — ширина забороненої зони, E_n — положення n-го екситонного піка, μ — приведена маса екситона, ε — діелектрична постійна, m — маса електрона, R — стала Рідберґа, $a_0 = 0.53$ Å — борівський радіус, ми визначили параметри E_g, F і r_1 для обох кристалів (таблиця 1). Радіуси екситонів оцінили, ґрунтуючись на припущенні, що ефективні маси електрона й дірки однакові ($\mu = 0.5m$). Для збуджених станів радіуси екситонів виходять за межі постійної ґратки.

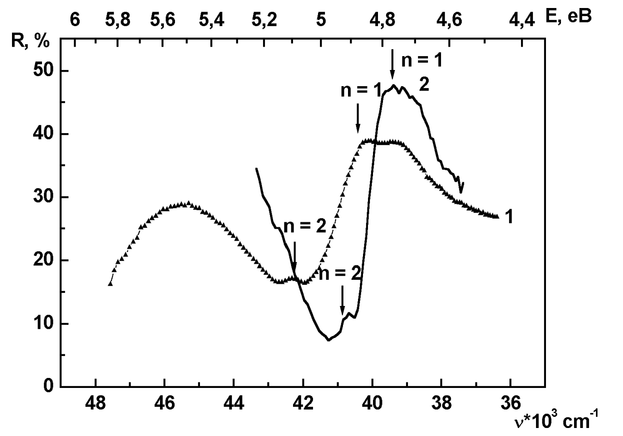

Рис. 1. Спектри відбивання кристалів Cs_2ZnI_4 (1) і Rb_2ZnI_4 (2) при 77 K

Параметр	Cs_2ZnI_4:Mn	Rb_2ZnI_4:Mn
E_1, eB	4.890	4.943
E_2, eB	5.258	5.094
E_g, eB	5.380	5.144
F, eB	0.490	0.201
r_1, Å	3.94	3.20

Таблиця 1. Параметри екситонів та ширини заборонених зон кристалів Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4.

B. Спектри фотолюмінесценції

При збудженні кристалів $Cs_2ZnI_4:Mn^{2+}$ і $Rb_2ZnI_4:Mn^{2+}$ при 77 K в ділянці смуг поглинання Mn^{2+} — центрів виникає єдина ґаусівська смуга люмінесценції з максимумом 18285 см$^{-1}$ (півширина $\Delta H = 967$ см$^{-1}$) для кристала $Cs_2ZnI_4:Mn^{2+}$ та смуга з максимумом 18309 см$^{-1}$ ($\Delta H = 919$ см$^{-1}$) для кристала $Rb_2ZnI_4:Mn^{2+}$ (рис. 2а, б, криві 1). Величина стоксівського зміщення смуг люмінесценції в обох кристалах є значною і складає 1550 і 1300 см$^{-1}$ відповідно. При зростанні температури до 293 K положення максимуму зміщується в бік менших енерґій (≈ 403 см$^{-1}$), а півширина зростає пропорційно до $\sqrt{T}$. У межах досліджуваних концентрацій йонів Mn^{2+} положення максимумів смуг і їхньої півширини залишались незмінними. У праці [7] в кристалах $Cs_2CdI_4:Mn^{2+}$, які є однакової кристалічної структури з досліджуваними кристалами, виявлено дві смуги люмінесценції 18471 та 13865 см$^{-1}$. Остання, можливо, пов'язана з іншим розміщенням йона Mn^{2+}, оскільки їхні дослідження проводили з висококонцентрованими зразками (≈ 0.1 моль%).

Автори [8] установили, що зі зростанням концентрації Mn^{2+} в кристалах $CsI:Mn^{2+}$ (0.1–20 моль%) виникають різні типи марґанцевих центрів і спектр випромінювання в цілому зміщується в бік більших енерґій. Наявність одинарних, подвійних і потрійних центрів Mn^{2+} з нееквівалентним розміщенням виявили автори [9], вивчаючи люмінесценцію кристалів K_2MF_4 (M = Mg, Zn). Близьке положення смуг люмінесценції в досліджуваних кристалах та кристалі $ZnI_2:Mn^{2+}$ [10] указує на те, що йон Mn^{2+} заміщає іон Zn^{2+} в кристалічній ґратці перовськитів.

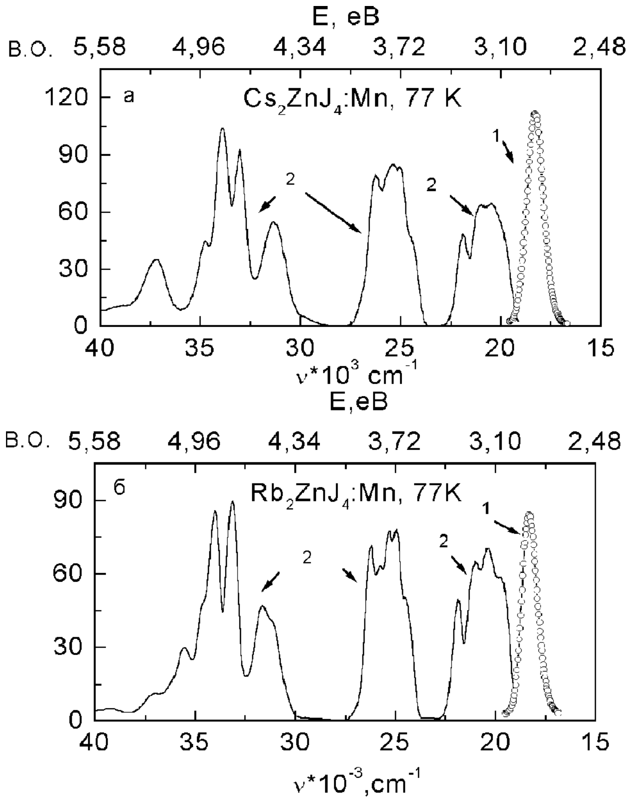

Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції (криві 1, лінія з точками) та спектри збудження фотолюмінесценції (криві 2, суцільна лінія) кристалів Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn при 77 K.

C. Спектри збудження люмінесценції

Спектри збудження фотолюмінесценції кристалів Cs_2ZnI_4:Mn та Rb_2ZnI_4:Mn складаються із широких смуг у ділянці ≈ 20900 і 25700 см$^{-1}$ та групи смуг у ділянці $\nu > 29000$ см$^{-1}$ (рис. 2а, б, криві 2).

Широкі смуги збудження фотолюмінесценції 20900 і 25700 см$^{-1}$ мають чітко виражену структуру в обох кристалах. Смуги збудження із частотами $\nu > 28213$ см$^{-1}$ характеризуються ґаусівським контуром. Тому ми розклали широкі смуги в ділянці 20900 і 25700 см$^{-1}$ на компоненти ґаусівської форми (рис. 3а, б, таблиця 2). Смуги в ділянці 20900 см$^{-1}$ для двох кристалів складаються із чотирьох компонент близької інтенсивности. Півширини компонент дещо відрізняються, але є близькими для двох кристалів (таблиця 2). Положення смуг збудження люмінесценції в наших кристалах близьке до положення смуг поглинання кристала $[(CH_3)_4N]_2MnBr_4$ [11], йон Mn^{2+} у якому знаходиться в тетраедричному оточенні.

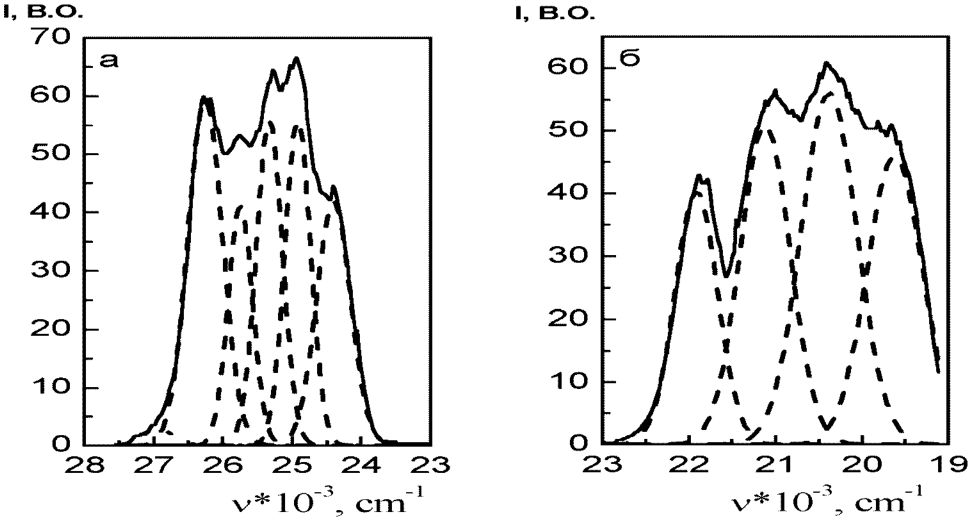

Рис. 3. Розклад на ґаусівські компоненти смуг збудження 25700 см$^{-1}$ (а) і 20900 см$^{-1}$ (б) для кристала Rb_2ZnI_4:Mn, 77 K.

Cs_2ZnI_4:Mn				Rb_2ZnI_4:Mn			
Експеримент		Перехід $^6A_1(^6S)$ на	Розрахунок	Експеримент		Перехід $^6A_1(^6S)$ на	Розрахунок
Положення	Півширина			Положення	Півширина		
19834	317	$^4T_1(^4G)$	19485	19608	320	$^4T_1(^4G)$	19248
20488	324	$^4T_2(^4G)$	20694	20375	323	$^4T_2(^4G)$	20622
21133	278	$^4E(^4G)$	21133	21109	289	$^4E(^4G)$	21109
21907	274	$^4A_1(^4G)$	21908	21907	245	$^4A_1(^4G)$	21907
24400	274	$^4T_1^2(^4D)$	24780	24392	246	$^4T_1^2(^4D)$	24791
24916	201	$^4T_2^2(^4D)$		24908	186	$^4T_2^2(^4D)$	
25311	229	$^4E(^4D)$	25311	25319	189	$^4E(^4D)$	25319
25722	246	$^4T_1^1(^4P)$	26119	25739	177	$^4T_1^1(^4P)$	26311
26295	269	$^4T_1^2(^4F)$		26247	250	$^4T_1^2(^4F)$	
26908	228			26940	219		
30988	363	$^2T_2(^2I)$	29046	31054	363	$^2T_2(^2I)$	28597
31578	363	$^2T_1(^2I)$	30009	31280	347	$^2T_1(^2I)$	29770
33030	314	$^4A_2(^4F)$	34560	33151	283	$^4A_2(^4F)$	34569
33877	366	$^4T_1(^4F)$	34736	34006	244	$^4T_1(^4F)$	34766
34700	403	$^4T_2(^4F)$	35486	34611	259	$^4T_2(^4F)$	35636
37216	564			35486	427		
				36821	731		
B, см$^{-1}$	638			639			
C, см$^{-1}$	2801			2798			
Dq, см$^{-1}$	325			351			

Таблиця 2. Ідентифікація електронних переходів та положення рівнів енергії (в см$^{-1}$) у кристалах $Cs_2ZnI_4:Mn^{2+}$ і $Rb_2ZnI_4:Mn^{2+}$.

Велика кількість смуг збудження люмінесценції в досліджуваних кристалах дозволяє провести їх ідентифікацію з відповідними електронними переходами в йоні Mn^{2+}. Оскільки йон Mn^{2+} оточений чотирма йонами I^- і знаходиться в тетраедричному оточенні, то ми розрахували зміну енерґії електронних рівнів залежно від величини кристалічного поля (рис. 4) і знайшли параметри Рака B і C при умові, що поправка Тріса $\alpha = 76$ см$^{-1}$, як і у вільному йоні Mn^{2+} (таблиця 2).

Ідентифікацію смуг збудження люмінесценції з відповідними електронними переходами проведено за допомогою діяграм Танабе–Суґано (рис. 4) при умові мінімального відхилення між теоретичними та експериментальними положеннями рівнів. Найліпше узгодження експериментальних результатів і даних розрахунку спостерігаємо для величин кристалічного поля $Dq = 325$ см$^{-1}$ для кристала Cs_2ZnI_4:Mn і $Dq = 351$ см$^{-1}$ для Rb_2ZnI_4:Mn. Найбільша розбіжність між експериментальними значеннями частот рівнів і теоретично розрахованими є лише для переходів на найбільш віддалені терми ^2I та ^4F. В останньому випадку різниця частот досягає 1500 см$^{-1}$ для переходів $^6A_1 \rightarrow ^4A_2(^4F)$ і зменшується (859 см$^{-1}$ і 781 см$^{-1}$) для переходів $^6A_1 \rightarrow ^4T_1(^4F)$ та $^6A_1 \rightarrow ^4T_2(^4F)$ відповідно. Наші результати розрахунків тепер непогано збігаються з експериментом, як і в інших авторів [11,14,15]. Величини Dq для наших кристалів виявились досить близькими до величини Dq кристала $[(CH_3)_4N]_2MnBr_4$ [11] і є значно меншими, ніж для кристалів CsI:Mn ($Dq = 570$ см$^{-1}$ [8]) і $CdCl_2$:Mn ($Dq = 660$ см$^{-1}$ [12]).

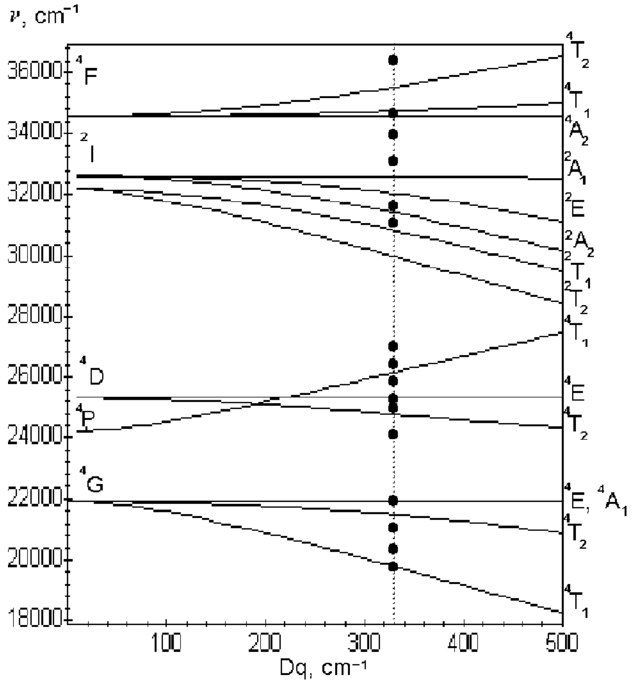

Рис. 4. Залежність енерґій рівнів йона Mn^{2+} від сили кристалічного поля Dq та експериментальні положення смуг збудження фотолюмінесценції кристала Cs_2ZnI_4:Mn при 77 K (точки).

Основним термом йона Mn^{2+} (конфіґурація d^5) є терм ^6S. В оптичних спектрах кристалів, що містять йони Mn^{2+}, низькоенерґетичні смуги поглинання зумовлені переходами з основного рівня $^6A_1(^6S)$ на квартетний терм ^4G (рівні $^4T_1$, $^4T_2$, $^4E_1$ і $^4A_1$). Діяграми Танабе–Суґано побудовано при умові, що рівні $^4A_1, ^4E_1$ є виродженими (рис. 4). Однак експеримент показує, що ці рівні розщеплені ($\Delta\nu = 774$ і 798 см$^{-1}$ для кристалів Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn відповідно), а величина розщеплення є значно більшою, ніж для кристалів MnF_2 ($\Delta\nu = 310$ см$^{-1}$) і CaF_2:Mn ($\Delta\nu = 400$ см$^{-1}$) [13]. Там же вказано, що причиною розщеплення рівнів $^4A_1$ і $^4E_1$ є наявність деякого внеску ступеня ковалентности кристала β. Оскільки кристали Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4 характеризуються деяким степенем ковалентности [14], то ми скористалися співвідношеннями [13] для побудови видозміненої діяграми Суґано. Наші експериментальні значення рівнів енерґії терма ^4G добре збігаються з розрахованими для обох кристалів, якщо вважати, що внесок ступеня ковалентности становить $\beta = 11$ % (рис. 5, таблиця 2).

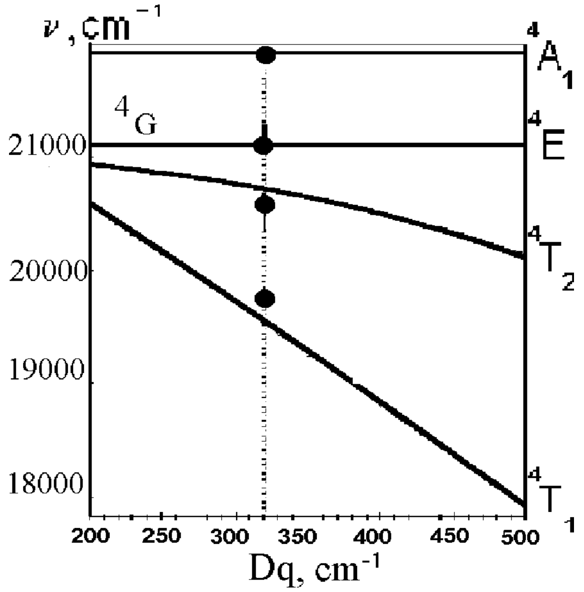

Рис. 5. Залежність енерґій рівнів йона Mn^{2+} від сили кристалічного поля Dq та експериментальні положення смуг збудження фотолюмінесценції (точки) кристала Cs_2ZnI_4:Mn з урахуванням його степеня ковалентности $\beta = 11$ %.

Розрахунок діяграми Танабе–Суґано показує, що ^4D терми розщеплюються на дві компоненти ^4E і $^4T_2$, а терм ^4P взагалі не розщеплений. Водночас наші експериментальні дослідження смуги збудження люмінесценції 25700 см$^{-1}$ вказують на наявність шести компонент(остання шоста ледь помітна). Із зіставлення розрахованих значень частот термів ^4D і ^4P з експериментальними даними випливає, що терм ^4P розщеплюється на два рівні, а терм ^4D — на три. П'ять компонент спостерігали автори [14] при дослідженні кристала $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Вони вважають, що рівень ${}^4T_2({}^4D)$ розщеплений на три компоненти, а рівень ${}^4E$ — на дві компоненти. Проте нам здається, що на величину розщеплення рівнів впливають два чинники: спін-орбітальна взаємодія та наявність деякого ступеня ковалентности кристала.

В обох кристалах простежуються високоенерґетичні смуги збудження з $\nu > 35000$ см$^{-1}$, які розміщені поблизу першого екситонного піка відбивання. Тому, найімовірніше, їх слід приписати поглинанню біля активаторного екситона, як це має місце в лужно-галоїдних кристалах, активованих ртутеподібними домішками. Екситонну природу цих смуг підтверджує факт різкого загасання їхньої інтенсивности при підвищенні температури.

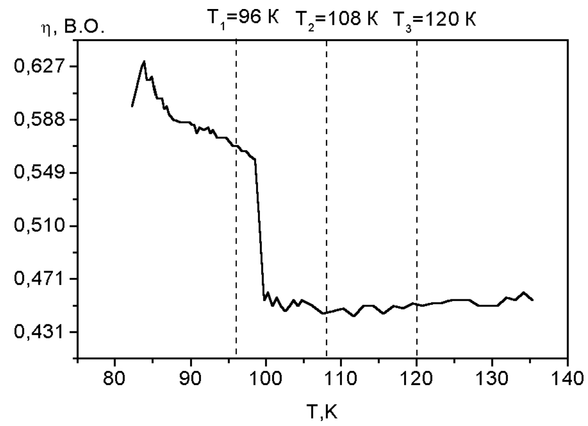

Рис. 6. Температурна залежність інтенсивности смуги збудження фотолюмінесценції 25722 см$^{-1}$ кристала Cs_2ZnI_4:Mn^{2+}. Вертикальні лінії відповідають температурам фазових переходів.

При підвищенні температури (77–300 K) кристалів Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn відбувається деяке зменшення відносного квантового виходу фотолюмінесценції при збудженні в будь-якій зі смуг поглинання $({}^6S \rightarrow ({}^4G, {}^4P, {}^4D, {}^4F))$. Особливо різкий спад виходу фотолюмінесценції спостерігаємо для кристала Cs_2ZnI_4:Mn в ділянці низькотемпературного фазового переходу при 96 K (перехід із триклінної фероеластичної фази в моноклінну, рис. 6). Останнє пов'язане зі зміною ймовірности випромінювального переходу при зміні симетрії центра люмінесценції.

IV. ВИСНОВКИ

1. На основі спектрів відбивання кристалів Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4 визначено параметри екситонів і ширини їхніх заборонених зон.

2. Проведена попередня ідентифікація смуг збудження люмінесценції кристалів Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn з відповідними електронними переходами всередині йона Mn^{2+}.

3. Розрахунок енерґетичних рівнів ${}^4P$, ${}^4D$, ${}^2I$ і ${}^4F$ йона Mn^{2+} в тетраедричному полі в кристалах Cs_2ZnI_4 і Rb_2ZnI_4 не дає точного збігу положення смуг з експериментальними даними. Для рівнів терма ${}^4G$ ситуація значно поліпшується, якщо вважати, що ступінь ковалентности кристалів Cs_2ZnI_4:Mn^{2+} і Rb_2ZnI_4:Mn^{2+} становить 11%.

4. Виявлено різке зменшення відносного квантового виходу фотолюмінесценції в ділянці низькотемпературного фазового переходу при 96 K в кристалі Cs_2ZnI_4:Mn.

[1] K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn **50**, 3535 (1981).
[2] J. J. Melero, J. Bartolome, R. Burriel, I. P. Alexandrova, S. Primak, Solid State Commun. **95**, 201 (1995).
[3] С. В. Мельникова, С. В. Примак, Физ. тверд. тела **34**, 2137 (1992).
[4] O. P. Lamba, S. S. Sinka, Solid State Commun. **57**, 365 (1986).
[5] К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В .Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений* ABX_3 (Наука, Новосибирск, 1981).
[6] Р. Нокс, *Теория экситонов* (Мир, Москва, 1966).
[7] І. М. Болеста, Ю. М. Фургала, Укр. фіз. журн. **36**, 1654 (1991).
[8] A. Stevens, Phillips Res. Rep. **32**, 77 (1977).
[9] L. Dubicki, J. Fergusson, G. Osborne, I. Trabjerg, Colloq. Int. C.N.R.S., **255**, 217 (1977).
[10] М. С. Підзирайло, М. В. Куцик, О. Т. Антоняк, І. П. Пашук, О. М. Бердичевський, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **31**, 75 (1998).
[11] T. Martin, T. Vala, C. J. Ballhausen, R. Dingle, S. L. Holt, J. Mol. Phys. **32**, 217 (1972).
[12] B. Ghosh R. Mukherjeee, Phys. Status Solidi B **102**, K89 (1980).
[13] D. Curie, C. Barthou, B. Canny, J. Chem. Phys. **61**, 3048 (1974).
[14] D. T. Palumbo, J. J. Brown, J. Electrochem. Soc. **117**, 1184 (1970).
[15] H. J. Hoekstra, P. R. Boudewijn, H. Groenier, C. Haas. Physica B **121**, 62 (1983).

СПЕКТРОСКОПІЯ КРИСТАЛІВ Cs_2ZnI_4:Mn і Rb_2ZnI_4:Mn

SPECTROSCOPY OF Cs_2ZnI_4:Mn AND Rb_2ZnI_4:Mn CRYSTALS

O. M. Berdychevsky, V. V. Vistovsky, I. P. Pashuk, M. S. Pidzyrailo
Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physics,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–79005, Ukraine
E–mail: Superlab@Franko.Lviv.UA

Reflection, emission and excitation spectra of the A_2ZnI_4:Mn^{2+} (A = Cs, Rb) crystals are reported. Measurements were carried out in the temperature range of 77–300 K. From the reflection spectra the band gaps and the exciton positions were defined. Emission spectra in both cases consist of the green single band at 18285 and 18309 cm^{-1} respectively for Cs_2ZnI_4:Mn and Rb_2ZnI_4:Mn. A detailed analysis with the assignment of excitation bands to the electronic transitions in Mn^{2+} impurity is given. Calculations were carried out using Tanabe–Sugano and Curie formalism. The parameters B, C and Dq for the Cs_2ZnI_4:Mn and Rb_2ZnI_4:Mn crystals in tetrahedral coordination of the impurity ion were also defined in the paper.