

ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТИХ ТА АКТИВОВАНИХ ЙОНAMI Tl⁺ МОНОКРИСТАЛІВ K₂ZnI₄

М. С. Підзирайло, В. В. Вістовський, Х. К. Максимович, І. В. Стефанський
*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики,
бул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*
(Отримано 21 липня 2000 р.; в остаточному вигляді — 15 березня 2001 р.)

Досліджено спектри відбивання кристала K₂ZnI₄ в поляризованому світлі при температурі 77 К. Визначено положення екситонних піків відбивання $n = 1$ (4.90 eV) і $n = 2$ (5.20 eV). Розраховано ширину забороненої зони $E_g^\perp = 5.30$ eV, енергію зв'язку екситона $F = 0.40$ eV та його радіус $r_1 = 4.3$ Å. Спектр люмінесценції Tl⁺-центрів у кристалі K₂ZnI₄:Tl ($C_{\text{Tl}} = 0.0006$ мол.%) складається лише з однієї A_x -смуги з максимумом 2.83 eV при 77 К. Наявність двох компонент A -смуги поглинання ($A_1(4.39$ eV) і $A_2(4.46$ eV)), B -смуги поглинання (4.80 eV) та смуги люмінесценції парних (Tl⁺)₂-центрів (3.19 eV) виявлено в кристалі з концентрацією $C_{\text{Tl}} = 0.006$ мол.%. Температурне гасіння фотolumінесценції Tl⁺-центрів у кристалі K₂ZnI₄:Tl наступає при температурах $T \geq 100$ К.

Ключові слова: спектри відбивання, фотolumінесценція, екситони, термолюмінесценція.

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

I. ВСТУП

Кристал K₂ZnI₄ належить до класу сегнетоелектричних кристалів зі структурою β -K₂SO₄ і симетрією D_{2h}^{16} (*Pmat*). Характерною особливістю кристалівгалоїдів типу A_2BX_4 (де A — лужний, B — лужноzemельний метал, X — галоген) є наявність декількох фазових переходів зі зміною симетрії кристалічної ґратки [1].

На сьогодні свічення ртутеподібних центрів люмінесценції (Tl⁺, In⁺, Sn²⁺ і ін.) у кристалах типу AX досліджено досить детально [2]. Для кристалів кубічної симетрії AX спостерігається випромінювання з одного або двох ян-теллерівських мінімумів (A_t та A_x) зі зміною інтенсивності свічення при зміні температури [3]. У кристалах типу A_2BX_4 слід очікувати складнішу ситуацію, оскільки тут ртутеподібний іон оточений не тільки іонами галогену, а й іонами A або B . Тому активовані кристали A_2BX_4 можна використати як об'єкти для дослідження ефектів вібронних взаємодій при зміні просторової симетрії кристала під час фазових переходів.

Ми дослідили оптико-спектральні властивості чистих та активованих іонами Tl⁺ монокристалів K₂ZnI₄:Tl в температурному інтервалі 77–300 К.

II. ПРИГОТОУВАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Монокристал K₂ZnI₄ вирощено з розплаву еквімолярних компонент KI і ZnI₂. Вихідна сировина KI була марки “ОСЧ”. Сіль ZnI₂ синтезовано з металу Zn (чистота 99.9%) і йоду (марки “ОСЧ”). За даними спектрального аналізу одержана сировина ZnI₂ містила домішки Mg, Mn і Cu, тому її очищали мето-

дом 9-кратної сублімації. Ріст кристала K₂ZnI₄ проводили в кварцевих ампулах методом Бріджмена-Стокбаргера зі швидкістю 4.5 мм/год і повільним (~ 8 град/год) відпалом. Концентрація іонів Tl⁺ у кристалі K₂ZnI₄ становила 0.0006 та 0.006 мол.%. Зразки для досліджень виколювали з монокристалічних блоків при $T \geq 450$ К.

Оптико-спектральні вимірювання проводили на спектрофотометрі, змонтованому на базі подвійного монохроматора МДР-6. Реєстрацію випромінювання здійснювали за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕУ-39А. При низькотемпературних вимірюваннях зразки поміщали в азотний кріостат. При вимірюваннях інтенсивностей відбитого світла та люмінесценції величина відношення сигнал/шум стала вища за 50. Спектри фотolumінесценції та збудження фотolumінесценції були скориговані на спектральну чутливість спектрофотометра. Спектральні вимірювання здійснювали з точністю 0.002 eV. Величину абсолютноного квантового виходу фотolumінесценції визначали за допомогою фотометричної кулі [4] з точністю $\pm 5\%$.

III. СПЕКТРИ ВІДБИВАННЯ КРИСТАЛА

У спектрі відбивання кристала K₂ZnI₄ для поляризації $E \perp C$ спостерігаємо дві смуги з максимумами при 5.20 та 4.90 eV (рис. 1). Раніше подібну структуру спектрів відбивання ми виявили в ізоструктурних кристалах Cs₂ZnI₄ та Rb₂ZnI₄ [5]. Уважаємо, що пік у ділянці 4.90 eV відповідає відбиванню в екситонній смузі поглинання $n = 1$, а пік 5.20 eV — в екситонній смузі $n = 2$. Півширина контуру смуги відбивання 4.90 eV ($\Delta H = 0.21$ eV) вказує на сильну екситон-фононну взаємодію в кристалі K₂ZnI₄.

Оскільки кристал K_2ZnI_4 є анізотропним, то ми дослідили спектри відбивання для двох поляризацій $E \parallel C$ та $E \perp C$ (рис. 1). Для енергій падаючих квантів $E > 5.15$ еВ коефіцієнт відбивання для поляризації $E \parallel C$ є більшим за абсолютною величиною, а положення піка $n = 2$ проявляється слабше, ніж для поляризації $E \perp C$. Величина поляризаційного зміщення екситонного піка відбивання складає $\Delta E = 0.095$ еВ. При зростанні температури коефіцієнт відбивання в максимумі піка $n = 2$ зменшується, і при $T \approx 160$ К пік стає непомітним, а положення екситонного піка відбивання $n = 1$ зміщується в бік менших енергій ($\Delta E_1 = 0.15$ еВ в інтервалі 77 ... 290 К).

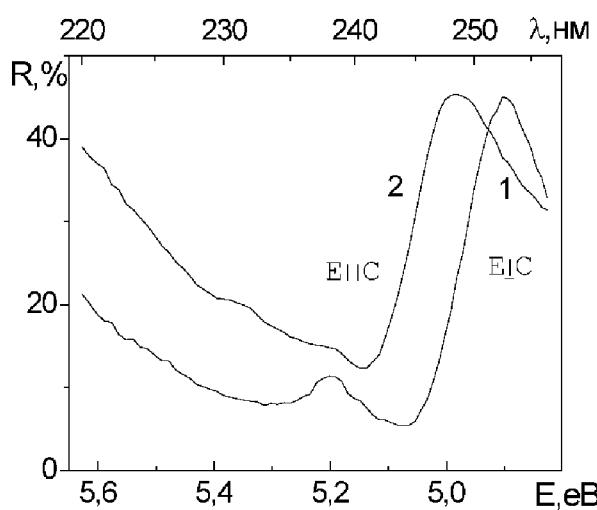


Рис. 1. Спектри відбивання кристалів K_2ZnI_4 для поляризацій $E \perp C$ (1) і $E \parallel C$ (2) при 77 К.

Використовуючи відомі співвідношення між положеннями піків E_n і ширинами забороненої зони E_g

$$\begin{aligned} E_n &= E_g - \frac{F}{n^2}, \\ F &= \left(\frac{\mu}{m}\right) \frac{R}{\varepsilon^2}, \\ r_n &= a_0 \left(\frac{m}{\mu}\right) \varepsilon n^2, \end{aligned} \quad (1)$$

де μ — приведена маса екситона, R — постійна Рідберга, $a_0 = 0.53$ Å — борівський радіус атома водню, m — маса вільного електрона, ε — діелектрична постійна, ми вирахували величину $E_g^\perp = 5.30 \pm 0.01$ еВ, енергію зв'язку екситона $F = 0.40$ еВ і величину $\varepsilon = 4.1$. Обидва перші параметри є досить близькими до раніше одержаних для кристалів Rb_2ZnI_4 ($E_g = 5.14$ еВ, $F = 0.20$ еВ) та Cs_2ZnI_4 ($E_g = 5.38$ еВ, $F = 0.49$ еВ) [5]. Для оцінки величини радіуса екситона ми допустили, що ефективні маси електрона та дірки однакові. Тоді величина радіуса екситона для $n = 1$ дорівнює 4.3 Å.

IV. СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛА $K_2ZnI_4:Tl$

У спектрі поглинання кристала $K_2ZnI_4:Tl$ ($C_{Tl} = 0.0006$ мол.%) виявлено лише одну смугу з максимумом 4.37 еВ при 77 К. Ми ідентифікуємо її з A смужою поглинання Tl^+ -центрів (перехід ${}^1A_{1g} - {}^3T_{1u}$).

Спектр фотolumінесценції кристала $K_2ZnI_4:Tl$ ($C_{Tl} = 0.0006$ мол.%) при збудженні в A -смузі поглинання (4.37 еВ) при 77 К складається з однієї смуги з максимумом при 2.83 еВ та півшириною 0.22 еВ (рис. 2, крива 1). З підвищеннем температури її інтенсивність зменшується, а положення максимуму цієї смуги зміщується в бік більших енергій (рис. 2, криві 2, 3). Зміщення максимуму є типовою для A_x -смужи люмінесценції ртутеподібних центрів у кристалах AX при підвищенні температури, коли випромінювання з A_t мінімумів практично зникає [3, 6]. Зміщення свічення A_x -смужи у високoenергетичний бік пояснюється деформацією поверхні адіабатичного потенціалу збудженого стану ${}^3T_{1u}$ йона Tl^+ при зростанні температури кристала [3].

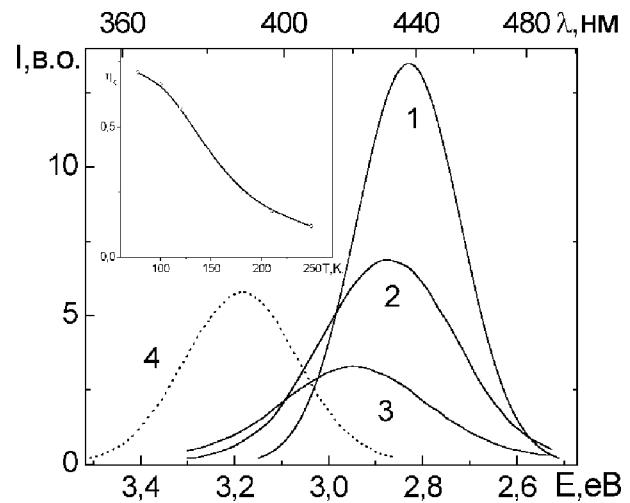


Рис. 2. Спектри люмінесценції одинарних Tl^+ -центрів (криві 1–3) при різних температурах (1 — 77, 2 — 147, 3 — 259 К, $E_{36} = 4.41$ еВ) та парних $(Tl^+)_2$ -центрів (крива 4, $E_{36} = 4.17$ еВ) при 77 К в кристалі $K_2ZnI_4:Tl$. На вставці показано температурну залежність величини абсолютноного квантового виходу фотolumінесценції при збудженні в A -смузі поглинання.

При збільшенні концентрації йонів Tl^+ у кристалі $K_2ZnI_4:Tl$ ($C_{Tl} = 0.006$ мол.%) з високoenергетичного боку від A_x -люмінесценції з'являється нова смуга випромінювання 3.19 еВ з півшириною 0.24 еВ (рис. 2,

крива 4), яку ми відносимо до випромінювання парних $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів.

Смуга фотолюмінесценції 2.83 еВ (77 К) для кристала з концентрацією йонів Tl^+ $C_{\text{Tl}} = 0.0006$ мол.% збуджується в ділянці 4.37 еВ (рис. 3, крива 1). При зростанні концентрації йонів Tl^+ в кристалі півширина смуги збудження 4.37 еВ зростає в бік більших енергій (рис. 3, крива 2). Детальні дослідження в частково поляризованому світлі показали, що смуга збудження фотолюмінесценції 4.41 еВ складається з двох компонент A_1 і A_2 , як і для кристалів $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ [7]. Положення і півширини компонент A_1 і A_2 подано в таблиці 1.

Інтенсивність люмінесценції кристала $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ ($C_{\text{Tl}} = 0.006$ мол.%) зменшується при збудженні в ділянці енергій, вищих за енергію квантів, що відповідають A -смузі поглинання (рис. 3, криві 1, 2). При зростанні концентрації активатора в кристалі з'являється смуга збудження 4.80 еВ, що розміщена на низькоенергетичному крилі екситонної смуги відбивання (рис. 3, криві 2 і 4, вставка). Ця смуга збудження зміщеня на 0.39 еВ щодо A -смузи поглинання. Найімовірніше, що вона зв'язана з переходом ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u}$, 3E), тобто відповідає B -смузі поглинання йона Tl^+ у кристалі $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$.

	Tl^+			$(\text{Tl}^+)_2$		
	Люмінесценція	Поглинання		Люмінесценція	Поглинання	
		(Збудж. люмін.)	A_1	A_2	(Збудж. люмін.)	B
Положення, еВ	2.83	4.39	4.46	4.80	3.19	4.24
Півширина, еВ	0.22	0.18	0.16	0.34	0.24	0.12

Таблиця 1. Положення смуг поглинання (збудження люмінесценції) та фотолюмінесценції одинарних Tl^+ -та парних $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів у кристалі $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ при $T = 77$ К.

Люмінесценція парних $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів у кристалах $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ (смуга 3.19 еВ) збуджується, в основному, в ділянці 4.24 еВ (рис. 3, крива 3). Як бачимо з рисунка, смуга поглинання $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів розміщена з низькоенергетичного боку (4.24 еВ) від A -смузи поглинання одинарних центрів (4.37 еВ), як і для кристалів $AX:\text{Tl}$ (див, наприклад [8]).

Свічення парних центрів $(\text{Tl}^+)_2$ в кристалах $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ слабко збуджується в ділянці A -смузи поглинання (рис. 3, крива 3), хоча добре помітно дві слабкі смуги 4.39 (A_1) еВ і 4.46 (A_2) еВ. У ділянці 4.67 еВ спостерігається слабка смуга збудження $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів, що зміщена на 0.13 еВ в бік менших енергій від B -смузи поглинання Tl^+ -центрів. Можливо, що смуга 4.67 еВ відповідає B -смузі поглинання парних $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів у кристалах $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$.

Як бачимо з рис. 3 (криві 1–4), свічення Tl^+ - і $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів слабко збуджується в ділянці екситонного поглинання ($E \geq E_n$). Із цього випливає, що в кристалах $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ мала ефективність передачі енергії збудження від екситонів до талійових центрів.

Величина абсолютноого квантового виходу фотолюмінесценції η_k кристала $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ при 77 К при збудженні в A -смузі поглинання складає 0.71 і швидко зменшується при зростанні температури кристала (рис. 2, вставка). За величиною квантового виходу фотолюмінесценції при зміні температури ми визначили енергію активації безвипромінювальних переходів. Вона становить $\gamma = 0.05$ еВ, що є значно менше, ніж для кристалів $AX:\text{Tl}$ ($\gamma \cong 0.9$ еВ) [9].

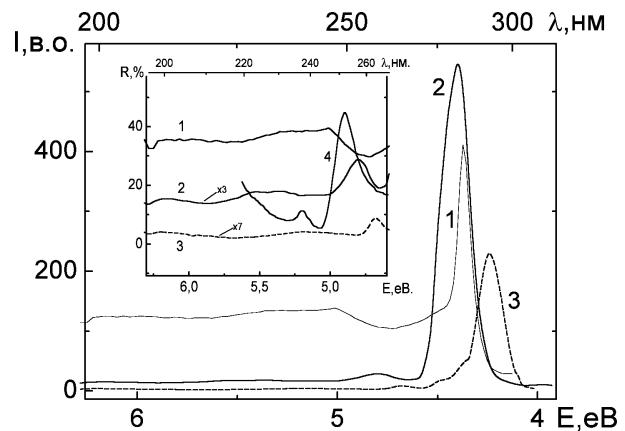


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції Tl^+ -центрів (криві 1 і 2) і парних $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів (крива 3) в кристалі $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$ та спектр відбивання кристала K_2ZnI_4 (крива 4) при $T = 77$ К (1 — $C_{\text{Tl}} = 0.0006$ мол.%, 2 — $C_{\text{Tl}} = 0.006$ мол.%). На вставці показано ділянку енергій 6.3...4.6 еВ у збільшенному масштабі.

Із рис. 2 (криві 1, 2, вставка) бачимо, що вже при низьких температурах ($T \approx 100$ К) відбувається гасіння люмінесценції Tl^+ -центрів у кристалах $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Tl}$. Водночас внутріцентрове гасіння Tl^+ -центрів люмінесценції в кристалах $AX:\text{Tl}$ починає

тється при температурах ~ 450 К [9]. Із цього випливає, що в кристалах $K_2ZnI_4:Tl$ наявне зовнішнє гасіння люмінесценції Tl^+ -центрів, що може бути результатом сильної електрон-фононної взаємодії.

V. ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Під час опромінення кристала X-променями при 77 К має місце значне запасання ним світлосуми, яка висвічується, в основному, в піку 105 К (рис. 4).

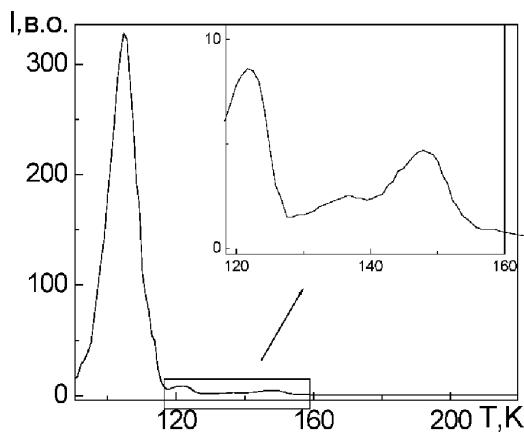


Рис. 4. Крива термостимульованої люмінесценції кристала $K_2ZnI_4:Tl$ після опромінення його X-променями при 77 К протягом 10 хв (Мо-анткатод, $U = 45$ кВ, $I = 10$ мА). На вставці показано контури слабопомітних піків у ділянці 118–160 К.

Найімовірніше, що природа цього піка зв'язана з ділокалізацією дірок і їх випромінювальною рекомбінацією з електронними центрами [10]. Розрахована за теоретичним співвідношенням Урбаха

$$E = \frac{1.41kT_1T_m}{T_m - T_1}, \quad (2)$$

де k — стала Больцмана, T_m — температура максимуму піка, T_1 — температура, що відповідає півширині піка на наростиючій кривій інтенсивності, глибина залягання струмоносій становить 0.23 еВ. При введенні активатора в кристал утворюються рівні прилипання, що проявляється у виникненні нових піків термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) при 122, 137 і 148 К. Інтенсивність піка ТСЛ 148 К майже лінійно зростає з ростом концентрації активатора в кристалі.

VI. ВИСНОВКИ

- За даними спектрів відбивання кристала K_2ZnI_4 при 77 К в поляризованому свіtlі визначено ширину забороненої зони $E_g^\perp = 5.30$ еВ, енергію зв'язку екситона $F = 0.40$ еВ та його радіус $r_1 = 4.3$ Å.
- Спектр фотolumінесценції Tl^+ -центрів у кристалі $K_2ZnI_4:Tl$ ($C_{Tl} = 0.0006$ мол.%) складається лише з однієї A_x -смуги з максимумом 2.83 еВ при 77 К. Температурне гасіння люмінесценції Tl^+ -центрів починається при $T \approx 100$ К.
- A -смуга поглинання в кристалі $K_2ZnI_4:Tl$ розміщена в ділянці 4.37 еВ. Наявність двох компонент A -смуги поглинання ($A_1(4.39$ еВ) і $A_2(4.46$ еВ)), B -смуга поглинання (4.80 еВ) та смуга люмінесценції парних $(Tl^+)_2$ -центрів (3.19 еВ) виявлені в кристалі з концентрацією $C_{Tl} = 0.006$ мол.%.
- У кристалі $K_2ZnI_4:Tl$ є мала ефективність передачі енергії збудження від екситонів до активаторних центрів.
- Різке зменшення квантового виходу фотolumінесценції вже при низких температурах указує на зовнішнє гасіння люмінесценції Tl^+ -центрів, що може бути результатом сильної електрон-фононної взаємодії.

-
- [1] А. Н. Насыров, З. Тальчински, А. Д. Караев, Б. А. Агишев, Х. Шодиев, Физ. тверд. тела **35**, 265 (1993).
- [2] Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад електронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (Наука, Москва, 1989).
- [3] A. Fukuda, Phys. Rev. B **1**, 4161 (1970).
- [4] В. Н. Вишневский, А. Б. Лискович, Н. С. Пидзырайло, Сб. Физика щелочно-галоїдних кристаллов (Ізд-во Латвийского гос. ун-та, Рига, 1962).
- [5] M. S. Pidzirailo, O. M. Berdychevsky, V. Vistovsky, I. P. Pashuk, SCINT99 Conference Book of Abstracts, Moscow, 166 (1999).
- [6] М. С. Підзирайло, *Автореф. канд. дисертації* (Львів, 1969).
- [7] М. В. Куцик, Х. К. Максимович, М. С. Підзирайло, М. В. Токарівський, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **30**, 103 (1998).
- [8] A. Halperin, M. Pinsk, J. Lumin. **26**, 411 (1982).
- [9] K. K. Шварц, Г. К. Вале, Б. Я. Зунде, Труды Ин-та физ. и астроном. Эстон. АН **12**, 77 (1960).
- [10] M. V. Kutsyk, M. S. Pidzirailo, I. P. Pashuk, Radiat. Meas. **29**, 243 (1998).

М. С. ПІДЗИРАЙЛО, В. В. ВІСТОВСЬКИЙ, Х. К. МАКСИМОВИЧ, І. В. СТЕФАНСЬКИЙ

**OPTICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE BULK AND Tl⁺-DOPED
K₂ZnI₄ SINGLE CRYSTALS**

M. S. Pidzirailo, V. V. Vistovsky, H. K. Maksimovich, I. V. Stefanskiy
*Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Experimental Physics,
8 Kyrylo i Mefodij Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

Optical reflection spectra in the polarized light of the K₂ZnI₄ crystal were studied at 77 K. A spectral position of the exciton reflection peaks $n = 1$ (4.90 eV) and $n = 2$ (5.20 eV) was determined. Band gap width $E_g^\perp = 5.30$ eV, exciton binding energy $F = 0.40$ eV and its radius $r_1 = 4.3$ Å were calculated. Emission spectrum of Tl⁺-centres in the K₂ZnI₄:Tl crystal ($C_{\text{Tl}} = 0.0006$ mol.%) consists of the A_x -band only peaking at 2.83 eV under 77 K. The existence of two components of the A absorption band ($A_1(4.39$ eB) and $A_2(4.46$ eV)), the B absorption band (4.80 eV) and the emission band of double (Tl⁺)₂-centers (3.19 eV) were found in a crystal with the concentration $C_{\text{Tl}} = 0.006$ mol.%. A sharp decrease of the emission quantum yield of Tl⁺-centers in the K₂ZnI₄:Tl crystal takes place already at $T \geq 100$ K.