ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 1 (2001) с. 80–84

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 1 (2001) p. 80–84

ОПТИКО–СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТИХ ТА АКТИВОВАНИХ ЙОНАМИ Tl^+ МОНОКРИСТАЛІВ K_2ZnI_4

М. С. Підзирайло, В. В. Вістовський, Х. К. Максимович, І. В. Стефанський
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 21 липня 2000 р.; в остаточному вигляді — 15 березня 2001 р.)

Досліджено спектри відбивання кристала K_2ZnI_4 в поляризованому світлі при температурі 77 К. Визначено положення екситонних піків відбивання $n = 1$ (4.90 еВ) і $n = 2$ (5.20 еВ). Розраховано ширину забороненої зони $E_g^{\perp} = 5.30$ еВ, енерґію зв'язку екситона $F = 0.40$ еВ та його радіус $r_1 = 4.3$ Å. Спектр люмінесценції Tl^+ -центрів у кристалі K_2ZnI_4:Tl ($C_{\mathrm{Tl}} = 0.0006$ мол.%) складається лише з однієї A_x-смуги з максимумом 2.83 еВ при 77 К. Наявність двох компонент A-смуги поглинання (A_1(4.39 еВ) і A_2(4.46 еВ)), B-смуги поглинання (4.80 еВ) та смуги люмінесценції парних $(Tl^+)_2$ -центрів (3.19 еВ) виявлено в кристалі з концентрацією $C_{\mathrm{Tl}} = 0.006$ мол.%. Температурне гасіння фотолюмінесценції Tl^+ -центрів у кристалі K_2ZnI_4:Tl наступає при температурах $T \geq 100$ К.

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

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

I. ВСТУП

Кристал K_2ZnI_4 належить до класу сеґнетоелектричних кристалів зі структурою β-K_2SO_4 і симетрією D_{2h}^{16} $(Pmam)$. Характерною особливістю кристалівгалоїдів типу A_2BX_4 (де A — лужний, B — лужноземельний метал, X — галоген) є наявність декількох фазових переходів зі зміною симетрії кристалічної ґратки [1].

На сьогодні свічення ртутеподібних центрів люмінесценції (Tl^+, In^+, Sn^{2+} 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 інтенсивности свічення при зміні температури [3]. У кристалах типу A_2BX_4 слід очікувати складнішу ситуацію, оскільки тут ртутеподібний йон оточений не тільки йонами галогену, а й йонами 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 йонами Tl^+ монокристалів K_2ZnI_4:Tl в температурному інтервалі 77–300 К.

II. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Монокристал K_2ZnI_4 вирощено з розплаву еквімолярних компонент KI і ZnI_2. Вихідна сировина KI була марки "ОСЧ". Сіль ZnI_2 синтезовано з металу Zn (чистота 99.9%) і йоду (марки "ОСЧ"). За даними спектрального аналізу одержана сировина ZnI_2 містила домішки Mg, Mn і Cu, тому її очищали методом 9-кратної сублімації. Ріст кристала K_2ZnI_4 проводили в кварцевих ампулах методом Бріджмена–Стокбарґера зі швидкістю 4.5 мм/год і повільним ($\sim$ 8 град/год) відпалом. Концентрація йонів Tl^+ у кристалі K_2ZnI_4 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 становила понад 50. Спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції були скориґовані на спектральну чутливість спектрофотометра. Спектральні вимірювання здійснювали з точністю 0.002 еВ. Величину абсолютного квантового виходу фотолюмінесценції визначали за допомогою фотометричної кулі [4] з точністю $\pm 5\%$.

III. СПЕКТРИ ВІДБИВАННЯ КРИСТАЛА

У спектрі відбивання кристала K_2ZnI_4 для поляризації $E \perp C$ спостерігаємо дві смуги з максимумами при 5.20 та 4.90 еВ (рис. 1). Раніше подібну структуру спектрів відбивання ми виявили в ізоструктурних кристалах Cs_2ZnI_4 та Rb_2ZnI_4 [5]. Уважаємо, що пік у ділянці 4.90 еВ відповідає відбиванню в екситонній смузі поглинання $n = 1$, а пік 5.20 еВ — в екситонній смузі $n = 2$. Півширина контуру смуги відбивання 4.90 еВ ($\Delta H = 0.21$ еВ) вказує на сильну екситон-фононну взаємодію в кристалі K_2ZnI_4.

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 енерґій 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 енерґій ($\Delta E_1 = 0.15$ еВ в інтервалі $77 \ldots 290$ К).

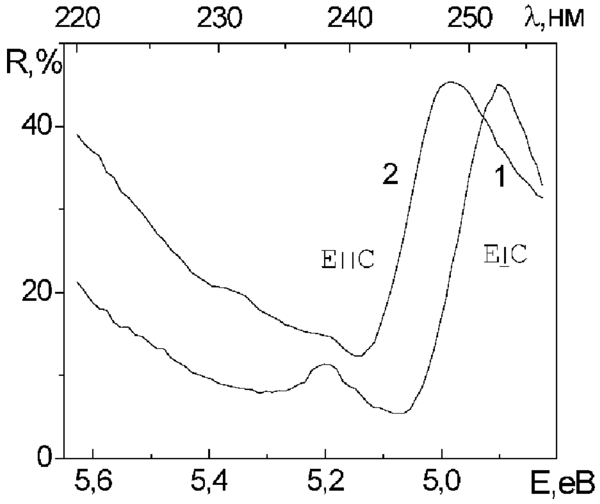

Рис. 1. Спектри відбивання кристалf K_2ZnI_4 для поляризацій $E \perp C$ (1) і $E \parallel C$ (2) при 77 К.

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

$$E_n = E_g - \frac{F}{n^2},$$

$$F = \left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{R}{\varepsilon^2},$$

$$r_n = a_0\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon n^2, \qquad (1)$$

де μ — приведена маса екситона, R — постійна Рідберґа, $a_0 = 0.53$ Å— борівський радіус атома водню, m — маса вільного електрона, ε — діелектрична постійна, ми вирахували величину $E_g^{\perp} = 5.30 \pm 0.01$ еВ, енерґію 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 смугою поглинання Tl^+-центрів (перехід $^1A_{1g} -^3 T_{1u}$).

Спектр фотолюмінесценції 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 підвищенням температури її інтенсивність зменшується, а положення максимуму цієї смуги зміщується в бік більших енерґій (рис. 2, криві 2, 3). Зміщення максимуму є типовим для A_x-смуги люмінесценції ртутеподібних центрів у кристалах AX при підвищенні температури, коли випромінювання з A_T мінімумів практично зникає [3,6]. Зміщення свічення A_x-смуги у високоенерґетичний бік пояснюється деформацією поверхні адіябатичного потенціялу збудженого стану $^3T_{1u}$ йона Tl^+ при зростанні температури кристала [3].

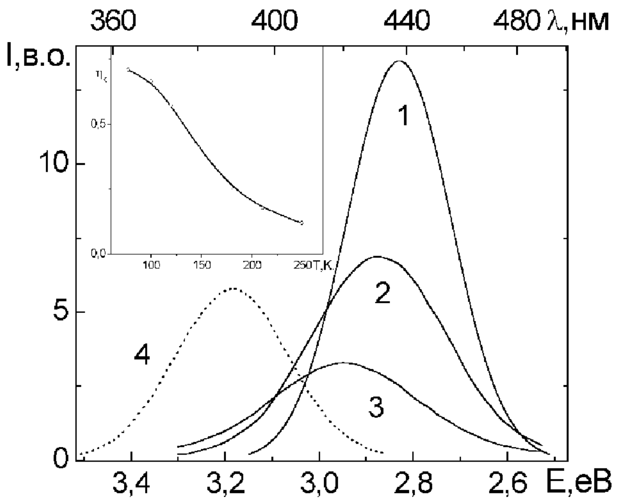

Рис. 2. Спектри люмінесценції одинарних Tl^+-центрів (криві 1–3) при різних температурах (1 — 77, 2 — 147, 3 — 259 К, $E_{зб} = 4.41$ еВ) та парних $(Tl^+)_2$-центрів (крива 4, $E_{зб} = 4.17$ еВ) при 77 К в кристалі K_2ZnI_4:Tl. На вставці показано температурну залежність величини абсолютного квантового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

При збільшенні концентрації йонів Tl^+ у кристалі K_2ZnI_4:Tl ($C_{Tl} = 0.006$ мол.%) з високоенерґетичного 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 $(Tl^+)_2$-центрів.

Смуга фотолюмінесценції 2.83 еВ (77 К) для кристала з концентрацією йонів Tl^+ $C_{Tl} = 0.0006$ 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 енерґій (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 Cs_2ZnI_4:Tl [7]. Положення і півширини компонент A_1 і A_2 подано в таблиці 1.

Інтенсивність люмінесценції кристала K_2ZnI_4:Tl ($C_{Tl} = 0.006$ мол.%) зменшується при збудженні в ділянці енерґій, вищих за енерґію 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 низькоенерґетичному крилі екситонної смуги відбивання (рис. 3, криві 2 і 4, вставка). Ця смуга збудження зміщена на 0.39 еВ щодо A-смуги поглинання. Найімовірніше, що вона зв'язана з переходом $^1A_{1g}$ — ($^3T_{2u}$, ^3E), тобто відповідає B-смузі поглинання йона Tl^+ у кристалі K_2ZnI_4:Tl.

	Tl^+				$(Tl^+)_2$	
	Люмінесценція	Поглинання (Збудж. люмін.)			Люмінесценція	Поглинання (Збудж. люмін.)
	A_x	A_1	A_2	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 $(Tl^+)_2$-центрів у кристалі K_2ZnI_4:Tl при $T = 77$ К.

Люмінесценція парних $(Tl^+)_2$-центрів у кристалах K_2ZnI_4:Tl (смуга 3.19 еВ) збуджується, в основному, в ділянці 4.24 еВ (рис. 3, крива 3). Як бачимо з рисунка, смуга поглинання $(Tl^+)_2$-центрів розміщена з низькоенерґетичного боку (4.24 еВ) від A-смуги поглинання одинарних центрів (4.37 еВ), як і для кристалів AX:Tl (див, наприклад [8]).

Свічення парних центрів $(Tl^+)_2$ в кристалах K_2ZnI_4:Tl слабко збуджується в ділянці A-смуги 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 $(Tl^+)_2$-центрів, що зміщена на 0.13 еВ в бік менших енерґій від B-смуги поглинання Tl^+-центрів. Можливо, що смуга 4.67 еВ відповідає B-смузі поглинання парних $(Tl^+)_2$-центрів у кристалах K_2ZnI_4:Tl.

Як бачимо з рис. 3 (криві 1–4), свічення Tl^+- і $(Tl^+)_2$-центрів слабко збуджується в ділянці екситонного поглинання ($E \geq E_n$). Із цього випливає, що в кристалах K_2ZnI_4:Tl мала ефективність передачі енерґії збудження від екситонів до талійових центрів.

Величина абсолютного квантового виходу фотолюмінесценції η_k кристала K_2ZnI_4: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 енерґію активації безвипромінювальних переходів. Вона становить $\gamma = 0.05$ еВ, що є значно менше, ніж для кристалів AX:Tl ($\gamma \cong 0.9$ еВ) [9].

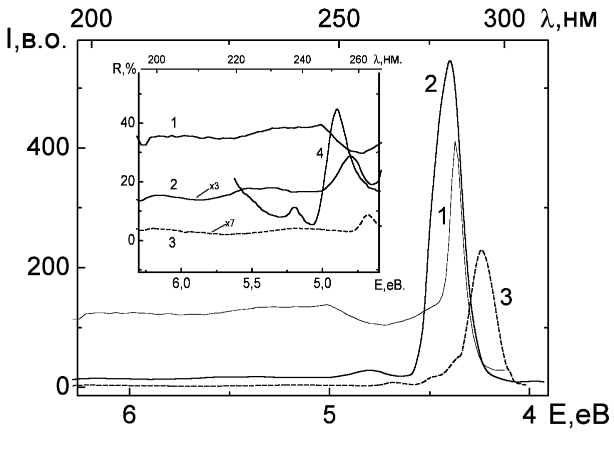

Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції Tl^+-центрів (криві 1 і 2) і парних $(Tl^+)_2$-центрів (крива 3) в кристалі K_2ZnI_4:Tl та спектр відбивання кристала K_2ZnI_4 (крива 4) при $T = 77$ К (1 — $C_{Tl} = 0.0006$ мол.%, 2 — $C_{Tl} = 0.006$ мол.%). На вставці показано ділянку енерґій 6.3. . . 4.6 еВ у збільшеному 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 K_2ZnI_4:Tl. Водночас внутріцентрове гасіння Tl^+-центрів люмінесценції в кристалах AX:Tl починається при температурах ~ 450 K [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 K має місце значне запасання ним світлосуми, яка висвічується, в основному, в піку 105 K (рис. 4).

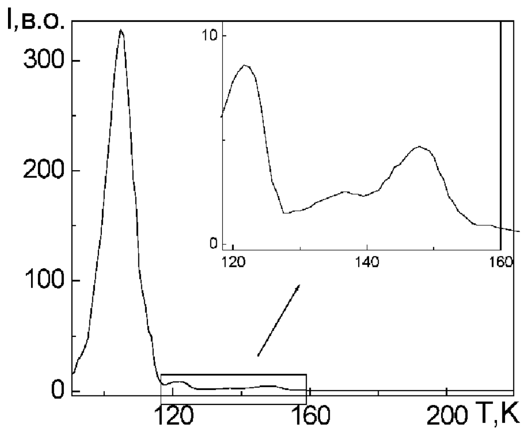

Рис. 4. Крива термостимульованої люмінесценції кристала K_2ZnI_4:Tl після опромінення його X-променями при 77 K протягом 10 хв (Mo-антикатод, $U = 45$ кВ, $I = 10$ мА). На вставці показано контури слабопомітних піків у ділянці 118–160 K.

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

$$E = \frac{1.41 k T_1 T_m}{T_m - T_1}, \qquad (2)$$

де k — стала Больцмана, T_m — температура максимуму піка, T_1 — температура, що відповідає півширині піка на наростаючій кривій інтенсивности, глибина залягання струмоносіїв 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 K. Інтенсивність піка ТСЛ 148 K майже лінійно зростає з ростом концентрації активатора в кристалі.

VI. ВИСНОВКИ

1. За даними спектрів відбивання кристала K_2ZnI_4 при 77 K в поляризованому світлі визначено ширину забороненої зони $E_g^{\perp} = 5.30$ еВ, енерґію зв'язку екситона $F = 0.40$ еВ та його радіус $r_1 = 4.3$ Å.

2. Спектр фотолюмінесценції Tl^+-центрів у кристалі K_2ZnI_4:Tl ($C_{\mathrm{Tl}} = 0.0006$ мол.%) складається лише з однієї A_{x}-смуги з максимумом 2.83 еВ при 77 K. Температурне гасіння люмінесценції Tl^+-центрів починається при $T \approx 100$ K.

3. 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 $C_{\mathrm{Tl}} = 0.006$ мол.%.

4. У кристалі K_2ZnI_4:Tl є мала ефективність передачі енерґії збудження від екситонів до активаторних центрів.

5. Різке зменшення квантового виходу фотолюмінесценції вже при низьких 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-галоидных кристаллов* (Изд-во Латвийского гос. ун-та, Рига, 1962).

[5] M. S. Pidzyrailo, 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] К. К. 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).

OPTICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE BULK AND Tl^{+}-DOPED K_2ZnI_4 SINGLE CRYSTALS

M. S. Pidzyrailo, 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 K_2ZnI_4 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 $r_1 = 4.3$ Åwere caculated. Emission spectrum of Tl^{+}-centres in the K_2ZnI_4:Tl crystal ($C_{\mathrm{Tl}} = 0.0006$ 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 $C_{\mathrm{Tl}} = 0.006$ mol.%. A sharp decrease of the emission quantum yield of Tl^{+}-centers in the K_2ZnI_4:Tl crystal takes place already at $T \geq 100$ K.