

# Спектр поглощения тонких пленок $K_2CdI_4$

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

Харьковский национальный университет,  
61077 Харьков, Украина

\* Харьковский национальный университет радиозлектроники,  
61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 7 июля 2004 г.)

Исследован спектр поглощения тонких пленок нового соединения  $K_2CdI_4$ . Установлено, что соединение относится к прямоугольным диэлектрикам, низкочастотные электронные и экситонные возбуждения в нем локализованы в  $CdI_4^{2-}$ -структурных элементах кристаллической решетки. Выявлено, что в соединениях  $M_2CdI_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) с увеличением ионного радиуса щелочного металла ширина запрещенной зоны  $E_g$  увеличивается, а величина спин-орбитального расщепления верха валентной зоны уменьшается.

## 1. Введение

Согласно термографическим исследованиям [1], в системе  $KI-CdI_2$  образуется соединение  $K_4CdI_6$  с низкой температурой плавления ( $210^\circ C$ ), в то время как в изоморфных системах  $RbI, CsI-CdI_2$  образуется соединение  $M_2CdI_4$  ( $M = Rb, Cs$ ) с близкими температурами плавления ( $216^\circ C$  в  $Rb_2CdI_4$  и  $210^\circ C$  в  $Cs_2CdI_4$  [1]). Рентгеноструктурные исследования сплавленных порошков стехиометрического состава  $K_4CdI_6$  [2] не подтверждают образование такого соединения в системе  $KI-CdI_2$ . По-видимому, в системе  $KI-CdI_2$ , так же как и в  $RbI, CsI-CdI_2$ , образуется соединение  $K_2CdI_4$ . Исходя из такого предположения, мы синтезировали новое соединение  $K_2CdI_4$ . Исследование спектра поглощения этого соединения представляет интерес как с точки зрения изучения экситонов в соединениях  $M_2CdI_4$ , так и возможных сегнетоэластических свойств.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектра поглощения соединения  $K_2CdI_4$  в области спектра 2–6 eV при 90 и 290 K.

## 2. Эксперимент

Тонкие пленки  $K_2CdI_4$  приготавливались вакуумным испарением по методике [3,4], используемой для синтеза пленок  $Rb_2CdI_4$  и  $Cs_2CdI_4$ . Смесь чистых порошков  $KI$  и  $CdI_2$  предполагаемого стехиометрического состава предварительно расплавлялась в вакууме под экраном. Жидкая фракция расплава выпаривалась на экран, а оставшийся кристаллический осадок при более высокой температуре испарялся на кварцевые подложки, нагретые до  $100^\circ C$ . Образец отжигался в течение часа при температуре  $120^\circ C$ .

Полученные пленки соединения гигроскопичны, и при вынесении их из вакуума и охлаждения до комнатной температуры в них появляется сильное светорассеяние. Во избежание этого образцы нагретыми переносились в вакуумный криостат, медный палец которого предвари-

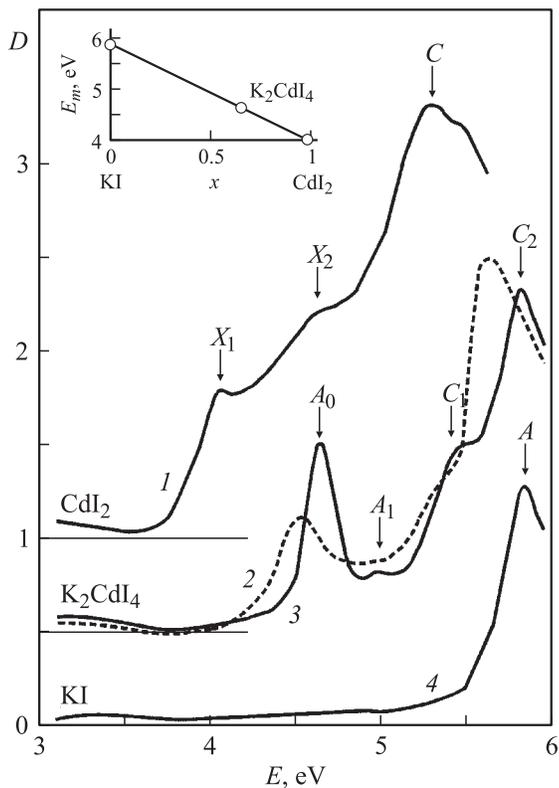
тельно нагревался до  $70^\circ C$ . После откачки криостата и заливки азота пленки остаются прозрачными.

Толщина пленок определялась по спектрам пропускания в области прозрачности с учетом интерференции света в пленке по методике [5]. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 eV. Параметры длинноволновых экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы  $\epsilon_{2m}$ ) определялись по методике [6] путем аппроксимации экспериментальной зависимости симметричным двухосцилляторным смешанным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцова и гауссова контуров.

## 3. Спектр поглощения тонких пленок $K_2CdI_4$

В спектре поглощения исследуемых тонких пленок наблюдается интенсивная длинноволновая  $A_0$ -полоса при 4.612 eV и более слабая  $A_1$ -полоса при 4.97 eV, в более коротковолновой области расположены полосы  $C_1$  (5.46 eV) и  $C_2$  (5.82 eV) (см. рисунок). С ростом температуры  $A$ -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются, что указывает на их связь с экситонными возбуждениями. Более широкие  $C$ -полосы менее чувствительны к температуре, мы связываем их с межзонным поглощением.

Спектральное положение  $A_0$ -полосы (4.612 eV) в координатах  $E_m(x)$ , где  $x$  — молярная концентрация в системе  $(2KI)_{1-x}(Cd_{0.5}I)_x$ , находится на прямой линии, соединяющей  $E_m$  экситонного пика в  $KI$  и  $X_1$ -пика в  $CdI_2$  при  $x = 2/3$ , что свидетельствует о принадлежности полосы соединению  $K_2CdI_4$  (вставка на рисунке). Возможное соединение  $K_4CdI_6$  ( $x = 0.5$ ) имело бы длинноволновый пик при 4.88 eV. О принадлежности спектра соединению  $K_2CdI_4$  свидетельствует также близость положения  $A_0$ -полосы и соответствующих полос в  $Rb_2CdI_4$  и  $Cs_2CdI_4$  (см. таблицу).



Спектр поглощения тонких пленок: 1 —  $CdI_2$  ( $T = 90\text{ K}$ ,  $t = 60\text{ nm}$ ), 2 —  $K_2CdI_4$  ( $T = 290\text{ K}$ ,  $t = 145\text{ nm}$ ), 3 —  $K_2CdI_4$  ( $T = 90\text{ K}$ ,  $t = 145\text{ nm}$ ), 4 —  $KI$  ( $T = 90\text{ K}$ ,  $t = 150\text{ nm}$ ). На врезке — зависимость  $E_m$  от молярной концентрации  $x$  в системе  $(2KI)_{1-x}(Cd_{0.5}I)_x$ .

Резкий длинноволновый край  $A_0$ -полосы и ее большая интенсивность указывают на принадлежность  $K_2CdI_4$  к прямозонным диэлектрикам.

Для интерпретации основных полос поглощения в спектре тонких пленок  $K_2CdI_4$  целесообразно сравнить его со спектрами исходных бинарных компонент  $CdI_2$  и  $KI$  (см. рисунок) и изоструктурных соединений  $Rb_2CdI_4$  и  $Cs_2CdI_4$  [3,4].

Край поглощения в  $CdI_2$  формируется непрямыми переходами с шириной запрещенной зоны  $E_g = 3.437\text{ eV}$ . Длинноволновые полосы  $X_1$  и  $X_2$  соответствуют прямым переходам между валентной зоной, формируемой  $5p$ -состояниями I и зоной проводимости, образованной  $4s$ -состояниями Cd [7]. Расстояние между полосами  $X_1$  и  $X_2$  ( $\Delta E = 0.59\text{ eV}$ ) определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны в  $CdI_2$ .

По нашим измерениям, длинноволновая  $A$ -полоса в  $KI$  расположена при  $5.84\text{ eV}$  ( $90\text{ K}$ ) (см. рисунок), что согласуется с данными [8].

По спектральному положению  $A_0$ -полоса в  $K_2CdI_4$  занимает промежуточное положение между  $X_1$ -полосой в  $CdI_2$  и  $A$ -полосой в  $KI$ . Линейная зависимость положения длинноволновых экситонных полос в ряду соединений  $KI$ ,  $K_2CdI_4$ ,  $CdI_2$  (вставка на рисунке), согласно концепции [9], развитой для многокомпонентных со-

единений, свидетельствует о возбуждении экситонов во всем объеме кристалла с участием обеих подрешеток соединения. Несмотря на это, мы предполагаем локализацию экситонных возбуждений в  $CdI_4^{2-}$ -структурных элементах кристаллической решетки соединения. В пользу такой локализации свидетельствует близкое положение основных полос поглощения в спектрах  $K_2CdI_4$ ,  $Rb_2CdI_4$  и  $Cs_2CdI_4$  (см. таблицу), а также некоторые особенности спектров поглощения этих соединений, на которых остановимся далее.

В случае локализации экситонных возбуждений в  $CdI_4^{2-}$ -структурных элементах кристаллической решетки  $K_2CdI_4$  полосы  $A_0$  и  $A_1$  соответствуют прямым разрешенным переходам из верха валентной зоны, формируемой  $5p$ -состояниями I в зону проводимости, образованную  $4s$ -состояниями Cd, а расстояние между ними  $\Delta E_A = E_{A1} - E_{A0}$ , по-видимому, как и в  $CdI_2$ , определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны.

Как уже отмечалось выше, спектры поглощения тонких пленок  $M_2CdI_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) подобны по структуре спектра и близки по положению основных полос поглощения, однако край поглощения в ряду  $K_2CdI_4$ ,  $Rb_2CdI_4$ ,  $Cs_2CdI_4$  незначительно сдвигается в коротковолновую область спектра и соответственно растет ширина запрещенной зоны  $E_g$  (см. таблицу). В  $K_2CdI_4$  ширина запрещенной зоны  $E_g$  оценивалась по точке перегиба края поглощения после отделения полос  $A_0$  и  $A_1$ ; из полученного значения  $E_g^1 = 5.18\text{ eV}$  следует вычесть расстояние между подзонами  $\Delta E_A$ , тогда  $E_g = 4.82\text{ eV}$ .

Коротковолновый сдвиг края поглощения и рост  $E_g$  принято объяснять большей ионностью соединения [10], однако в ряду соединений  $K_2CdI_4$ ,  $Rb_2CdI_4$ ,  $Cs_2CdI_4$  ионность уменьшается, и причину коротковолнового сдвига, по-видимому, следует искать в особенностях кристаллической структуры соединений.

Структурным элементом решетки  $M_2CdI_4$  являются тетраэдры  $CdI_4^{2-}$ , окруженные ионами щелочных металлов  $M^+$ , образующих одиннадцативершинник [11,12]. Причем длины связей щелочной металл-йод значительно больше величины  $d_{Cd-I}$  (например, в  $Cs_2CdI_4$   $d_{Cs-I} = 3.825-4.499\text{ \AA}$ ;  $d_{Cd-I} = 2.76-2.91\text{ \AA}$  [12]). Параметры кристаллических решеток и объемы элементарных ячеек близки ( $a = 10.6, 10.7\text{ \AA}$ ,  $b = 8.4, 8.46\text{ \AA}$ ,

Положение основных полос поглощения, величина их расщепления и ширина запрещенной зоны

Соединение	$E_{A0}$ , eV	$E_{A1}$ , eV	$\Delta E_A$ , eV	$E_{C1}$ , eV	$E_{C2}$ , eV	$\Delta E_C$ , eV	$E_g$ , eV	$r_i$ , $\text{\AA}$
$K_2CdI_4$	4.612	4.97	0.358	5.46	5.82	0.36	4.82	1.33( $K^+$ )
$Rb_2CdI_4$	4.63	4.92	0.29	5.34	5.62	0.28	4.89	1.48( $Rb^+$ )
$Cs_2CdI_4$	4.65	4.89	0.24	5.35	5.6	0.25	4.96	1.69( $Cs^+$ )
$CdI_2$	4.04	4.58	0.54					
	( $X_1$ )	( $X_2$ )	( $\Delta E_X$ )					
$KI$	5.84						6.33	

$c = 14.9, 14.85 \text{ \AA}$ ,  $\Omega = 1327, 1349 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  соответственно [4,11,12]). Ионный радиус щелочных металлов  $r_i$  в ряду  $\text{K}^-$ ,  $\text{Rb}^-$ ,  $\text{Cs}^-$  увеличивается [13] (см. таблицу), что с учетом указанного выше приводит, по-видимому, к увеличению сжатия тетраэдров  $\text{CdI}_4^{2-}$  в  $M_2\text{CdI}_4$  со стороны щелочного окружения и соответственно к коротковолновому сдвигу края поглощения. Согласно [14], гидростатическое сжатие тонких пленок  $\text{CdI}_2$  приводит к коротковолновому сдвигу края поглощения, причем значения коэффициентов сдвига для полос  $X_1$  и  $X_2$  различны, с ростом давления расстояние между полосами  $X_1$  и  $X_2$  уменьшается. В ряду  $M_2\text{CdI}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) расстояние между полосами  $A_0$  и  $A_1$  уменьшается (см. таблицу), что качественно согласуется с результатами [14] в случае локализации экситонных возбуждений в  $\text{CdI}_4^{2-}$ -тетраэдрах и подтверждает предположение, что расщепление  $A$ -полосы в  $M_2\text{CdI}_4$ , как и в  $\text{CdI}_2$ , обусловлено спин-орбитальным (СО) расщеплением верхней валентной зоны. В пользу такого предположения свидетельствуют также близкие значения величины расщепления полос  $C$   $\Delta E_C = E_{C2} - E_{C1}$  (см. таблицу).

#### 4. Заключение

На основании изложенного можно сделать вывод, что экситонные и электронные возбуждения в  $\text{K}_2\text{CdI}_4$  локализованы в  $\text{CdI}_4^{2-}$ -структурных элементах кристаллической решетки. Край поглощения в  $\text{K}_2\text{CdI}_4$  формируется прямыми разрешенными переходами из верха валентной зоны, сформированной  $5p$ -состояниями  $I$ , в зону проводимости, образованную  $4s$ -состояниями  $\text{Cd}$ , расщепление полос  $A$  и  $C$  обусловлено СО расщеплением верха валентной зоны.

Меньшее значение величины СО расщепления в  $M_2\text{CdI}_4$  по сравнению с чистым  $\text{CdI}_2$  обусловлено воздействием ионов щелочных металлов на структурные элементы кристаллической решетки  $\text{CdI}_4^{2-}$ : с ростом ионного радиуса  $r_i$  увеличивается сжатие тетраэдров  $\text{CdI}_4^{2-}$  щелочно-ионным окружением, что приводит к росту ширины запрещенной зоны  $E_g$  и уменьшению величины СО расщепления верхней валентной зоны в соединениях.

#### Список литературы

- [1] И.Н. Беляев, Е.А. Шургинов, Н.С. Кудряшов. ЖНХ **17**, 10, 2812 (1972).
- [2] H.P. Beck, W. Milius. Z. Anorg. Allg. Chem. **562**, 102 (1988).
- [3] О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко. ФТТ **45**, 887 (2003).
- [4] О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко. ФНТ **29**, 922 (2003).
- [5] В.К. Милославский, А.И. Рыбалка, В.М. Шмандий. Оптика и спектроскопия **48**, 3, 619 (1980).
- [6] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. Оптика и спектроскопия **78**, 3, 436 (1995).

- [7] I. Pollini, J. Thomas, R. Coehoorn, C. Haas. Phys. Rev. B **33**, 8, 5747 (1986).
- [8] K. Teegarden, G. Baldini. Phys. Rev. **155**, 3, 896 (1966).
- [9] Y. Onodera, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jap. **22**, 3, 833 (1967).
- [10] R.S. Bauer, B.A. Huberman. Phys. Rev. B **13**, 9, 3344 (1976).
- [11] K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, I.N. Flerov, A.D. Vasilev, A.I. Kruglik, I.T. Kokov. Phys. Stat. Sol. (a) **105**, 441 (1988).
- [12] V. Touchard, V. Louer, J.P. Auffredic, D. Louer. Rev. Chim. Miner. **24**, 414 (1987).
- [13] И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Наукова думка, Киев, (1987). 829 с.
- [14] A.D. Brothesr, J.T. Pajor. Phys. Rev. B **14**, 10, 4570 (1976).