

ВИВЧЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ І МЕХАНІЗМІВ ПЕРЕДАЧІ ЕНЕРГІЇ В КРИСТАЛАХ DMAAS:Cr³⁺ МЕТОДОМ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

В. Капустяник^{1,2}, М. Панасюк¹, М. Партика^{1,2}, В. Рудик^{1,2}, З. Чапля³, В. Цибульський¹

¹Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

²Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

³Інститут експериментальної фізики, Вроцлавський університет,

пл. М. Борна, 9, 50-204, Вроцлав, Польща

(Отримано 8 жовтня 2007 р.; в остаточному вигляді — 12 вересня 2008 р.)

Досліджено оптико-спектральні властивості кристалів $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cr}^{3+}$ (DMAAS:Cr³⁺). На основі аналізу температурної еволюції спектрів фотолюмінесценції підтверджено наявність низькотемпературного фазового переходу (ФП) в кристалі DMAAS:Cr³⁺ при $T_1 = 75$ К. Зроблено висновок про внутрішньоцентровий характер фотолюмінесценції в цих кристалах, визначено енергію активації гашення люмінесценції. У результаті досліджень уточнено енергетичну діаграму йона Cr³⁺ в кристалі DMAAS : Cr³⁺.

Ключові слова: спектри фотолюмінесценції, енергія активації гашення люмінесценції, енергетична діаграма йона Cr³⁺ просторова модуляція.

PACS number(s): 64.70.Kb, 76.30.Fc, 77.80.Bh, 78.55.-m, 81.10.Dn

I. ВСТУП

Сегнетоелектричні кристали диметиламонійалюмінійсульфату гексагідрату $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAAS) останнім часом дуже активно вивчали різними експериментальними методами [1–4]. Установлено, що вони мають сегнетоеластичну й сегнетоелектричну фази при температурі відповідно вище й нижче від $T_{c1} = 152$ К. Також виявлено аномалії діелектричних й електрооптичних параметрів [2, 4] при температурах $T_c = 110$ К і $T_1 = 75$ К. Аномалію при T_c віднесено до переходу в антисегнетоелектричну фазу, а в температурному діапазоні $T_{c2}-T_1$ виявлено співіснування сегнетоелектричної й антисегнетоелектричної фаз [4]. На основі проведених експериментів також показано, що температура T_{c2} може істотно змінюватися (від 95 до 120 К) залежно від умов експерименту та передісторії зразка [2, 4].

Кристали DMAAS мають цікаві механічні властивості. Зокрема їм притаманні дуже висока пластичність і яскраво виражені площини ковзання [2].

Унаслідок проведених рентгеноструктурних досліджень [3] встановлено, що кристали DMAAS у парелектричній фазі є моноклінними $P2_1/n$ (C_{2h}^5) з двома формульними одиницями в елементарній комірці й параметрами кристалічної ґратки $a = 6.408$ Å, $b = 10.752$ Å, $c = 11.134$ Å, $\beta = 100.44^\circ$.

Кристалічна структура DMAAS має складну систему водневих зв'язків, які відіграють визначальну роль у формуванні тривимірного каркасу кристалічної ґратки. Рентгено- і нейтронографічні дослідження показали, що структура DMAAS складається з майже правильних тетраєдрів $(\text{SO}_4)^{2-}$, поєднаних сильними водневими зв'язками $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ з молекулами води, що входять до складу комплексного катіона

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ці комплекси формують жорсткий каркас, у порожнинах якого розміщуються молекулярні катіони диметиламонію $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (DMA). Комплексні катіони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і DMA утворюють шари, паралельні до площини (100), між якими розміщується аніонний шар йонів $(\text{SO}_4)^{2-}$. При цьому комплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і (DMA) утворюють свої ряди, паралельні до осі b , що послідовно чергуються в напрямі осі b в межах одного й того ж катіонного шару [3].

Структурні дослідження кристалів DMAAS виявили, що впорядкування груп DMA, розміщених у порожнинах ґратки, відповідає за кожний фазовий перехід, тоді як інші структурні зміни можна розглядати як супутні явища. Група NH_2 катіона DMA може займати чотири рівноважні позиції, що пов'язані парно операцією інверсії й утворюють дещо здеформований хрест [3]. В усіх фазах амонієві групи належать до двох різних підґраток (елементарна комірка складається з двох трансляційно нееквівалентних груп). Орієнтацію амонієвих груп можна характеризувати через розміщення атомів азоту, які до них належать. У парелектричній фазі ймовірність попарного заповнення позицій $(k,3)$ і $(k,2)$ [4], де $k=1,2$ — номер підґратки, становить 40 %, а для іншої пари $(k,3)$ і $(k,4)$ — 10 %. У сегнетоелектричній фазі в основному зайнятими є позиції (1,2) і (2,2) (чи (1,1) і (2,1)), тоді як в антисегнетоелектричній фазі — позиції (1,2) і (2,1) (чи (1,1) і (2,2)) відповідно. При $T_{c1} = 152$ К кристал зазнає фазового переходу, при якому переорієнтовуються катіони диметиламонію, структура стає повністю впорядкованою й з'являється макроскопічна поляризація [5].

Для з'ясування природи структурних змін при фазових переходах у кристалах DMAAS, насамперед тих, що стосуються метал-галогенної підґратки, ви-

рощено кристал DMAAS, легований іоном Cr^{3+} . Домішка Cr^{3+} у кристалі DMAAS дає змогу, завдяки наявності електронних переходів у видимому діапазоні спектра, вивчати природу кристалічного поля оптичними методами. У кристалі DMAAS іони Cr^{3+} заміщують іони Al^{3+} . Рентгеноструктурні дослідження показали, що в параелектричній фазі іони Al^{3+} октаедрично координовані шістьма молекулами води, відповідно октаедрична симетрія O_h , як вихідна позиційна симетрія, була прийнята і для йона Cr^{3+} . Проте, як випливає з вивчення спектрів поглинання [5], октаедр $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ є щонайменше тетрагонально спотвореним із позиційною симетрією D_{4h} . Установлено, що внаслідок введення домішки Cr^{3+} у кристалі DMAAS температура переходу в сегнетоелектричну фазу підвищується: $T_{c1} = 154 \text{ K}$ [5].

Особливу увагу в цій роботі приділено дослідженням люмінесцентних властивостей кристала в низькотемпературних фазах, що перебувають при температурах, нижчих від T_{c2} , оскільки інформація про них у науковій літературі обмежена. Використання люмінесцентної спектроскопії для вивчення кристалів DMAAS, легованих іоном Cr^{3+} , є особливо перспективним, оскільки комплекси хрому слугують зручними зондами, чутливими до структурних змін, зумовлених фазовими переходами, в тому числі пов'язаними з просторовою модуляцією. Незважаючи на те, що ці дослідження не дають безпосередньої інформації про природу та характер таких структурних перетворень, за зміною поведінки параметрів люмінесценції можна уточнити температури фазових переходів і перевірити інформацію про послідовність фаз у кристалі, отриману із застосуванням інших експериментальних методів. З іншого боку, кристали DMAAS : Cr^{3+} за своєю енергетичною діаграмою близькі до лазерних кристалів рубіну [5], що робить їх перспективними модельними об'єктами квантової електроніки.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали DMAAS : Cr^{3+} вирощено методом повільного випаровування при сталій температурі 303 K з водного розчину, що містив сульфати алюмінію, хрому та диметиламонію з додаванням невеликої кількості сірчаної кислоти. Молярне співвідношення $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ в розчині дорівнювало 1:0.065. Перед експериментом зразки відпалювались при температурі, вищій від 320 K, для того щоб усунути вплив поглинутої зразком атмосферної вологи.

Молекулярні осі x , y і z у спектроскопічних дослідженнях кристалів DMAAS : Cr^{3+} вибрано вздовж відповідних кристалографічних напрямів a , b і c .

Спектри люмінесценції зразка реєстрували монохроматором МДР-12 за допомогою фотоелектронного помножувача типу ФЕП-79.

Зразки збуджували гелій-кадмієвим лазером типу ЛГ-70 із довжиною лінії генерації 440 нм та вихідною потужністю 40 мВт. Сканування та коригування спектрів люмінесценції здійснювали в автоматичному ре-

жимі за допомогою комп'ютерної обробки сигналів, зареєстрованих від фотоелектронного помножувача. Температуру зразка, поміщеного в гелієвий кріостат, підтримували з точністю 0.05 K за допомогою системи температурної регуляції типу К-43.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Щоб одержати інформацію про механізми передачі енергії в кристалах DMAAS : Cr^{3+} і вплив фазових переходів на ці процеси, було отримано і проаналізовано температурні залежності спектрів фотолюмінесценції в зоні температур $5 \div 290 \text{ K}$.

При температурах, нижчих від $T_{c1} = 154 \text{ K}$, у зоні 680–780 нм з'являються смуги фотолюмінесценції, інтенсивність яких зростає з пониженням температури до 120 K. З подальшим пониженням температури швидкість зростання інтенсивності зменшується.

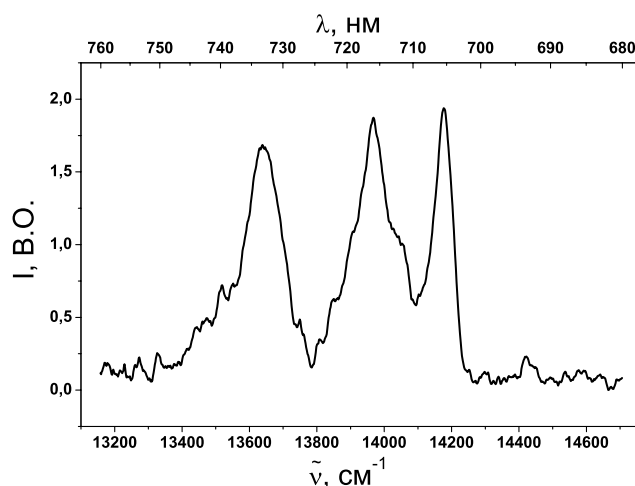


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції кристала DMAAS : Cr^{3+} , отриманий при температурі 5 K.

На рис. 1 наведено спектр фотолюмінесценції, отриманий при температурі 5 K. Він складається з доволі широких асиметричних смуг. Тому для ідентифікації одержаних спектри фотолюмінесценції апроксимували лоренційськими контурами (рис. 2 б–г), що дало змогу не тільки віднести відповідні смуги люмінесценції, але й детально проаналізувати температурну залежність їхніх основних параметрів.

У першому наближенні положення максимумів елементарних контурів визначено методом похідної спектрофотометрії [6, 7], який до того ж є об'єктивним способом визначення кількості контурів. Як видно з рис. 2, сумарна лоренційських контурів добре збігається з експериментальною кривою.

Згідно з енергетичною діаграмою для іонів Cr^{3+} [5, 8] установлено, що найінтенсивніші смуги при 13968 і 14186 cm^{-1} можна віднести до переходів $B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ та $A_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (відповідно лінії R_2 і R_1 для рубіну),

що узгоджується з результатами праці [9]. Інші смуги можна віднести до фононних повторень згаданих ліній. Ці повторення відповідають коливанням ґратки з частотами 67 і 129 см^{-1} (смуги 3 і 5), а також коливанням комплексів Cr–H₂O та Al–H₂O при 324 і 531 см^{-1} відповідно (смуга 2) [7]. Смугою 2 можна віднести до коливного повторення як першої, так і другої R-ліній, що відповідає коливанням комплексів Cr–H₂O та Al–H₂O при 324 і 531 см^{-1} відповідно. Проте беручи до уваги той факт, що при електронному переході в йоні Cr³⁺ найімовірніше збуджуватимуться внутрішні коливання в комплексі Cr(H₂O)₆³⁺, а також враховуючи, що згадана смуга порівняно з іншими коливними повтореннями має найбільшу інтенсивність, можна вважати, що це коливне повторення стосується комплексу Cr(H₂O)₆³⁺. Результати ідентифікації наведені в таблиці 1.

Для отримання докладнішої інформації про температуру фазових переходів і їхній вплив на енергетичну діаграму йонів Cr³⁺ у кристалі проаналізовано температурну залежність параметрів смуг люмінесценції, насамперед — основних смуг 4 та 6 (рис. 3), зокрема півширини контурів та площ під контуром. Останній із цих параметрів пропорційний до сили осцилятора. На всіх залежностях спостерігаємо зміну нахилу прямої в околі температур T₁ та T_{c2}. Аналізуючи температурну еволюцію площі під смугами 4 та 6 (рис. 3 б,г), бачимо, що з пониженням температури нижче від 120 К площа під смугою 6 досить різко спадає, тоді як площа під смугою 4 залишається практично на одному рівні. Це можна пояснити тим, що з пониженням температури стає ймовірнішим перехід із рівня, який має меншу енергію, тобто перехід B_{1g} → ⁴A_{2g} (смуга 4). За виглядом температурної залежності півширини смуги 6 можна сказати, що вона пропорційна до \sqrt{T} в зонах температур 5 ÷ 70 К та 90 ÷ 140 К. Така залежність притаманна внутрішньоцентровій люмінесценції [10].

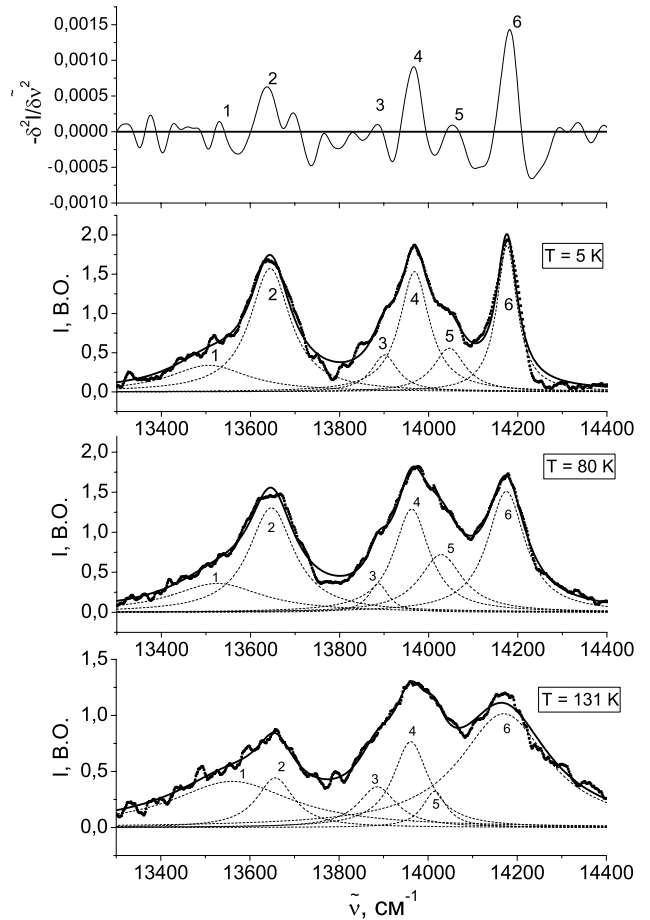


Рис. 2. а) друга похідна від спектра фотолюмінесценції, отриманого при T = 5 К, взята з від'ємним знаком; б)–г) — апроксимовані лоренцівськими контурами спектри фотолюмінесценції, отримані при різних температурах. Експериментальні дані позначені точками, лоренцівські контури — штрихованою лінією, а їхня вислідна — суцільною лінією.

Позначення смуг	Положення максимумів фотолюмінесценції, см^{-1}	Ідентифікація смуг люмінесценції, см^{-1}	Частоти фононів, отримані в КРС, см^{-1}	Ідентифікація коливних мод
1	13506	R ₂ — 462	464	(ν_2^s)
2	13644	R ₁ — 532 R ₂ — 324	538 325	$\nu_5(\text{Al-H}_2\text{O})$ $\nu_6(\text{Cr-H}_2\text{O})$
3	13901	R ₁ — 275 R ₂ — 67	273 70	$\tau(\text{CH}_3)$ Ґраткові коливання
4	13968	R ₂		
5	14046	R ₁ — 139	139	Ґраткові коливання
6	14186	R ₁		

Таблиця 1. Ідентифікація смуг у спектрах фотолюмінесценції для DMAAS:Cr³⁺.

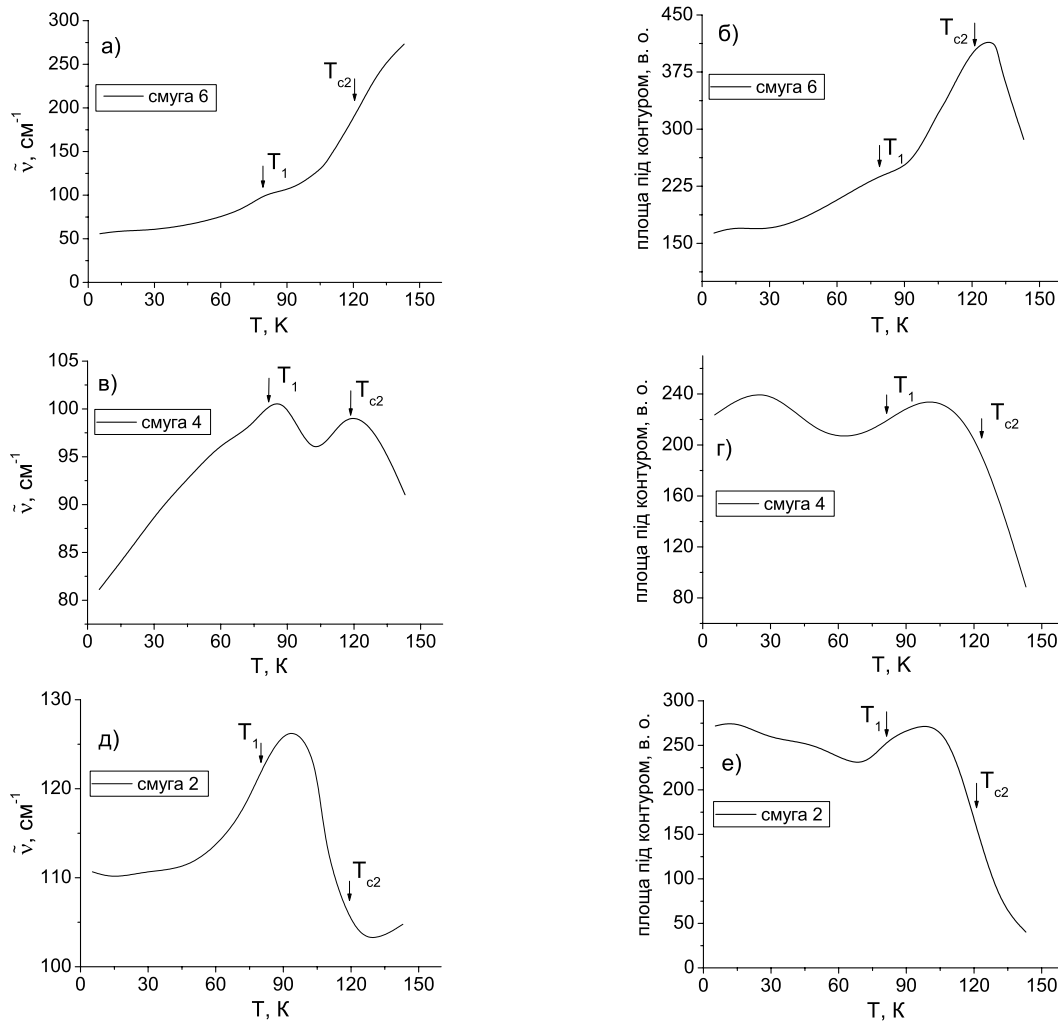


Рис. 3. Температурна еволюція півширини (а, в, д) і площі під контуром (б, г, е) для смуг 2, 4 і 6 у спектрах фотолюмінесценції.

На рис. 4 наведена залежність інтенсивності люмінесценції від температури, виміряна на довжині хвилі 716 нм. Як видно з рисунка, при нагріванні кристала вище від 120 К інтенсивність свідчення починає різко спадати і вище від T_{c1} свідчення практично не спостерігається.

Таку залежність можна охарактеризувати формулою Мотта, яка описує залежність інтенсивності люмінесценції від температури, зумовлену внутрішньоцентровим гашенням:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{w_u}{w_u - w_t} = \frac{1}{1 + a e^{-\frac{E_T}{kT}}}$$

де $a = \frac{w_0}{w_u}$ — внутрішня характеристика центра свідчення, w_u — імовірність випромінювального переходу. Вираз $\frac{w_u}{w_u - w_t}$ визначає відношення кількості квантів люмінесценції, що випускаються за одиницю часу, до кількості поглинутих квантів (квантовий вихід люмінесценції).

Для обчислення енергії активації гашення люмінесценції E_T побудовано графік залежності інтенсивності люмінесценції від температури в координатах $\ln(\frac{I_0}{I} - 1) = f(\frac{1}{T})$. Лінійна ділянка отриманої залеж-

ності добре апроксимується прямою лінією (суцільна лінія на вставці до рисунка 4), за нахилом якої визначили енергію $E_T = 0.146$ eV (1200 cm^{-1}).

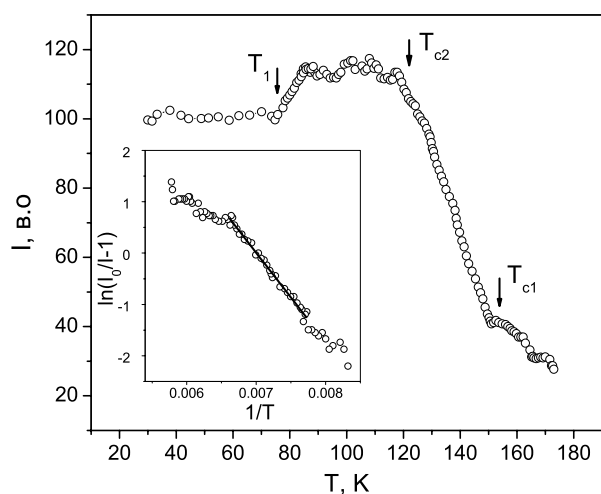


Рис. 4. Залежність інтенсивності люмінесценції від температури на довжині хвилі 716 нм. На вставці залежність $\ln(I_0/I - 1)$ від оберненої температури.

Температурна залежність інтенсивності люмінесценції чітко змінює характер своєї поведінки як в околі фазових переходів при T_{c1} і T_1 , так і в особливій точці T_{c2} , при якій відбувається перехід в зону співіснування антисегнетоелектричної й сегнетоелектричної фаз. Це свідчення того, що фотолюмінесценція комплексів Cr^{3+} чутлива як до ФП, так і до зміни характеру просторової модуляції. Очевидно, що під впливом цих чинників істотно модифікується енергетична діаграма кристала, насамперед, розташування енергетичних рівнів йонів хрому, а також рівнів інших атомів, що формують “дно” зони провідності. Загалом можна вважати, що отримані експериментальні дані підтверджують справедливність зроблених у роботах [4,7] висновків про характер низькотемпературних фаз.

IV. ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень встановлено, що комплекси йонів Cr^{3+} виявилися зручними зондами для вивчення низькотемпературних змін у механізмі передачі енергії в кристалах DMAAS, зумовлених фазовими переходами, що дало змогу суттєво доповнити дані попередніх оптико-спектральних й елект-

рофізичних досліджень. Підтверджено, що октаедри метал-гідратних комплексів кристалів DMAAS є щонайменше тетрагонально спотвореними — D_{4h} .

Крім цього, уточнено енергетичну діаграму Cr^{3+} , яка виявилася дуже схожою на енергетичну діаграму йона Cr^{3+} в кристалі рубіна, що дає змогу розглядати DMAAS : Cr^{3+} як модельний об'єкт квантової електроніки.

На основі аналізу температурної еволюції спектрів фотолюмінесценції кристала DMAAS : Cr^{3+} визначено енергію активації гашення люмінесценції $E_T = 0.146$ еВ. Зроблено висновок про внутрішньоцентровий характер фотолюмінесценції в цих кристалах.

На основі температурних залежностей параметрів смуг люмінесценції підтверджено існування фазових переходів у сегнетоелектричну й антисегнетоелектричну фазу при температурах 154 і 75 К відповідно. В околі $T = 120$ К при охолодженні спостерігали аномалії параметрів люмінесценції, що відповідають перехідові у проміжну ділянку, яка характеризується співіснуванням сегнетоелектричного й антисегнетоелектричного впорядкування.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України.

-
- [1] V. I. Torgashev, Yu. I. Yuzyuk, L. F. Kirpichnikova, L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **110**, 13 (1990).
- [2] О. Г. Влох, В. Б. Капустяник, И. И. Половинко, С. А. Свелоба, Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов, *Физ. тверд. тела* **32**, 2881 (1990).
- [3] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L. Kirpichnikova, *Polish J. Chem.* **67**, 1877 (1993).
- [4] V. Kapustianik, S. Sveleba, I. Stasyuk, O. Velychko, Z. Czaplá, R. Tchukvinskyi, *Phys. Status Solidi B* **228**, 785 (2001).
- [5] V. Kapustianik, Z. Czaplá, R. Tchukvinskyi, A. Batiuk, Yu. Eliyashevskiy, Yu. Korchak, V. Rudyk, *Phys. Status Solidi A* **201**, 139 (2004).
- [6] И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии* (Химия, Ленинград, 1986).
- [7] В. Б. Капустяник, *Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном* (Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, 2006).
- [8] Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений* (Мир, Москва, 1987).
- [9] G. E. Archangelskii, Z. L. Morgenshtern, V. B. Neustruev, *Phys. Status Solidi* **22**, 289 (1967).
- [10] А. М. Гурвич, *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (Высшая школа, Москва, 1971).

LUMINESCENT SPECTROSCOPY STUDY OF THE LOW TEMPERATURE PHASE TRANSITIONS AND MECHANISMS OF ENERGY TRANSFER IN DMAAS:Cr³⁺ CRYSTALS

V. Kapustianyk^{1,2}, M. Panasyuk¹, M. Partyka^{1,2}, V. Rudyk^{1,2}, Z. Czapl³, V. Tsybulskyy¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,*

*Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies,
50, Drahomanov St., Lviv, Ukraine, UA-79005,*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Physics,
50, Drahomanov St., UA-79005, Lviv, Ukraine*

³*Institute of Experimental Physics, University of Wrocław,
9, Pl. M. Borna, 50-204 Wrocław, Poland*

e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk

The work is devoted to the study of optical and spectral properties of the (CH₃)₂NH₂Al(SO₄)₂×6H₂O:Cr³⁺ (DMAAS:Cr³⁺) crystals. On the basis of the analysis of the photoluminescence spectra temperature evolution the occurrence of low temperature phase transitions in the DMAAS:Cr³⁺ at T₁ = 75 K has been confirmed. The conclusion about the localized center nature of the photoluminescence in such crystals was made and the luminescence quenching energy was calculated. As a result, the energy diagram of the Cr³⁺ ions in DMAAS:Cr³⁺ crystals has been refined.