

УДК 535.5: 537.226: 546.882

PACS 42.65.Ky, 61.10.Nz, 61.66.Fn, 64.70.Kb, 65.70.+y, 78.20.Fm

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 ТА Tl_4PbI_6

В. Франів

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Тарнавського 107, 790176 Львів, Україна
e-mail: franiv_v@meta.ua*

В роботі наведено результати експериментальних досліджень оптичних властивостей кристалів Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 та Tl_4PbI_6 . З низькотемпературних оптичних спектрів поглинання та фотолюмінесценції розраховано ширини заборонених зон, положення максимумів, напівширини та часи релаксації смуг люмінесценції. Обговорюються рекомбінаційні механізми, пов'язані з природною анізотропією досліджуваних сполук.

Ключові слова: фотолюмінесценція, ширина забороненої зони, край фундаментального поглинання.

1 Вступ

Пошук нових функціональних матеріалів та способів керування їхніми властивостями - це одне із завдань фізики напівпровідників і діелектриків. Зазвичай, центральним питанням таких досліджень є вивчення впливу анізотропії кристалічної структури на властивості електронних та ґраткових збуджень і характеристик матеріалів, які ними визначаються. Нагромаджено значний об'єм фактичних даних проте, поряд із загальноновизнаними досягненнями викристалізувались і нові проблеми. Одна з них пов'язана зі специфічною можливістю існування в діелектричних кристалах високотемпературних фазових структурних переходів, які приводять до зміни кількісних параметрів кристалів (симетрія, розміри кристалічної ґратки) і фізичних характеристик (термічне розширення, дисперсія двозаломлення, положення фундаментального краю поглинання тощо). Низка відкритих питань існує і стосовно впливу анізотропії кристалічної структури на енергетичний спектр колективних збуджень.

На сьогоднішній час у періодиці з'явилися повідомлення епізодичного характеру про можливість отримання ще одного класу кристалів групи A_4BX_6 зокрема таких як Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 [1–5]. Передбачалось, що зі збереженням відносно високої компоненти йонного зв'язку очікуваною для таких матеріалів має бути сильна анізотропія структури. Очевидно, що отримання нових монокристалів

ставить першочергову задачу дослідження їхніх базових фізико-хімічних характеристик: рентгено-структурних параметрів, залежність лінійного розширення від температури в області фазових переходів, визначення ширини забороненої зони, встановлення основних оптичних характеристик, дослідження люмінесцентних спектрів і їх інтерпретацію.

2 Результати та їх обговорення.

2.1 Оптичні спектри поглинання.

На спектральному комплексі СДЛ-1, при кімнатній температурі, в поляризованому світлі $E \parallel C_4$ і $E \perp C_4$, отримано спектри пропускання тонких (завтовшки $< 0,1$ мм) зразків кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 в області фундаментального краю поглинання рис.1 та рис.2. Як видно з рис.1,2 край поглинання досліджуваних кристалів володіє сильною анізотропією вздовж напрямків паралельно і перпендикулярно до осі четвертого порядку (C_4), описується експоненціальним характером залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі, тобто край поглинання формується прями зона-зонними фотопереходами.

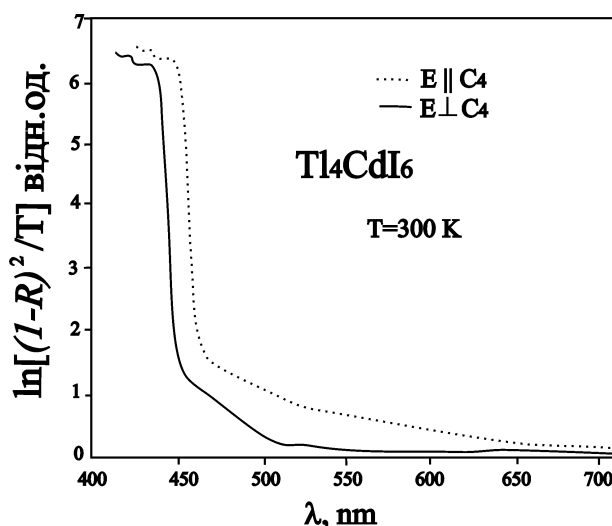
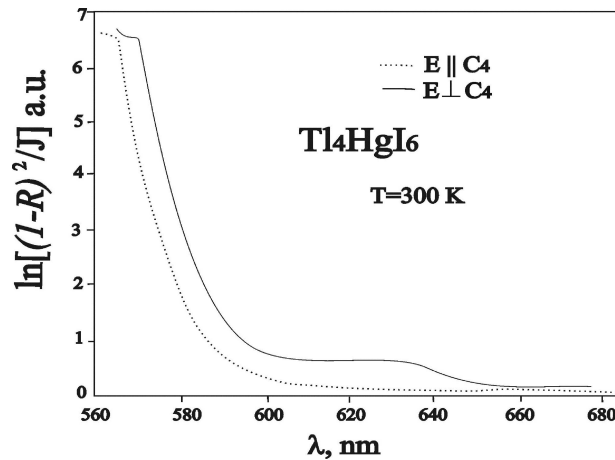


Рис. 1: Спектри пропускання Tl_4CdI_6 в області краю фундаментального поглинання.

Визначено ширини заборонених зон для двох взаємно перпендикулярних напрямків. Для Tl_4CdI_6 $\{E_g(\parallel C_4) = 2,75$ eV, $E_g(\perp C_4) = 2,61$ eV $\}$ і Tl_4HgI_6 $\{E_g(\parallel C_4) = 2,82$ eV, $E_g(\perp C_4) = 2,61$ eV $\}$.

На лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М досліджено абсолютні значення показників заломлення по i та ne для довжини хвилі He-Ne лазера ($\lambda = 6328$ Å). Результати цих вимірювань представлені в таблиці 1.

Рис. 2: Спектри пропускання Tl_4HgI_6 в області краю фундаментального поглинання.Таблиця 1. Показники заломлення кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

$\lambda = 6328\text{\AA}$	Tl_4CdI_6	Tl_4HgI_6
$n_o(E C_4)$	2,476	2,217
$n_e(E\perp C_4)$	2,344	2,386
	$n_o > n_e, (a = b < c)$	$n_o < n_e, (a = b > c)$

2.2 Спектри низькотемпературної фото- та катодолюмінесценції

Дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, кристалів Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 та Tl_4PbI_6 були проведені при використанні обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, (DESY, Гамбург) [6]. Температурний діапазон вимірювання (10 і 295 К) забезпечувався за допомогою гелієвого кріостата. Спектри люмінесценції вимірювалися в діапазоні 300-1000 нм з роздільністю 1 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною віддаллю 30 см, обладнаний CCD детектором та фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Збудження катодолюмінесценції досліджуваних зразків забезпечувалось імпульсним режимом роботи електронної гармати [7]. Параметри електронного пучка такі: енергія 9 кеВ, струм у пучку 100 мкА, тривалість імпульсу 2 мкс за частоти повторення 300 Гц. Електронний пучок фокусували на поверхні зразка у формі круга діаметром 1 мм. Спектри люмінесценції реєстрували фотопомножувачами типу "ФЭУ-62" та "ФЭУ-106" в інтервалі 1,0–5,0 еВ з допомогою призмового монохроматора ДМР-4 у температурному інтервалі 77–300 К.

2.2.1 Кристал Tl_4CdI_6

Як видно з рис. 3 в спектрах люмінесценції Tl_4CdI_6 спостерігаються три смуги з максимумами 454 нм (2,73 еВ), 545 нм (2,28 еВ), та 738 нм (1,76 еВ) та півшириною

25, 30 та 100 нм.

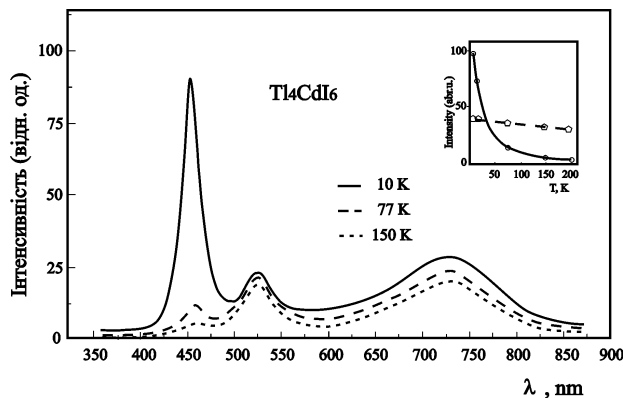


Рис. 3: Спектри фотолумінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4CdI_6 .

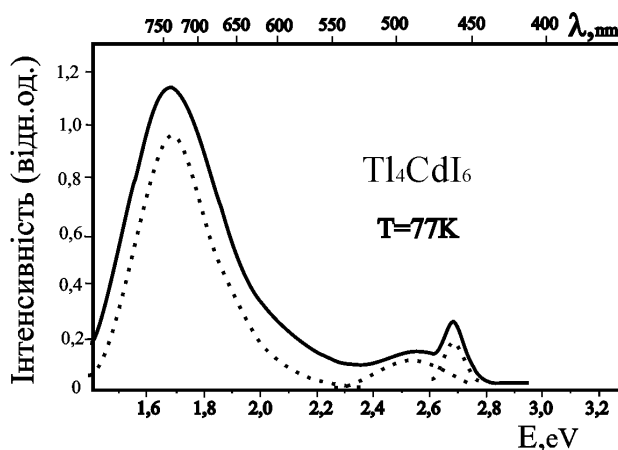
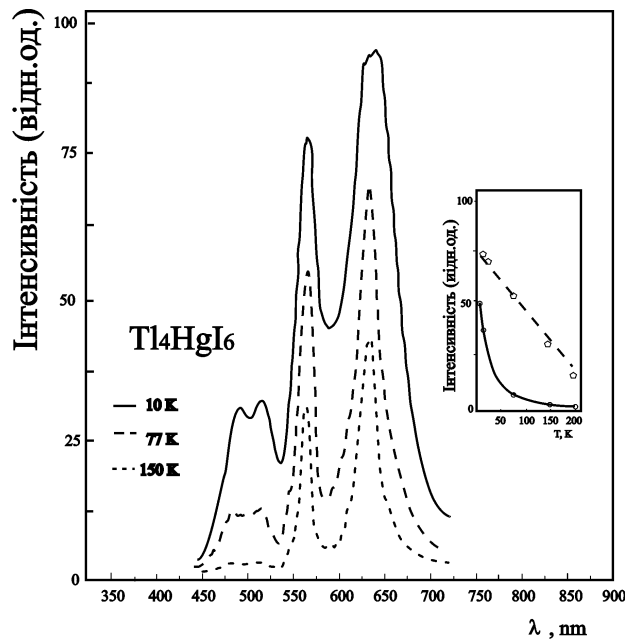


Рис. 4: Спектр катодолумінесценції кристалів Tl_4CdI_6 при $T=77\text{K}$.

Відповідні часи рекомбінації для цих смуг становлять 25нс, 70нс та понад 200нс. Смуги катодолумінесценції отримані при $T=77\text{K}$ за спектральним положенням задовільно корелюють зі смугами ФЛ. На вставці до рис.3 приведено температурні залежності інтегральних інтенсивностей смуг фотолумінесценції кристала Tl_4CdI_6 . Як видно температурне гасіння короткохвильової смуги описується експоненціальним спадом інтенсивності при зростання температури, а інтенсивність більш довгохвильової смуги ФЛ квазілінійно залежить від T К.

Рис. 5: Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4HgI_6 .

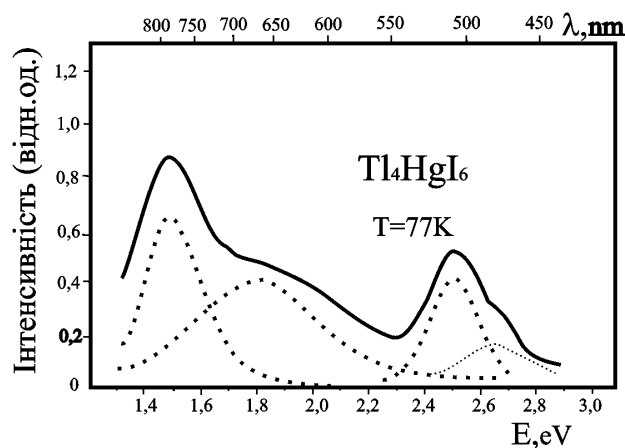
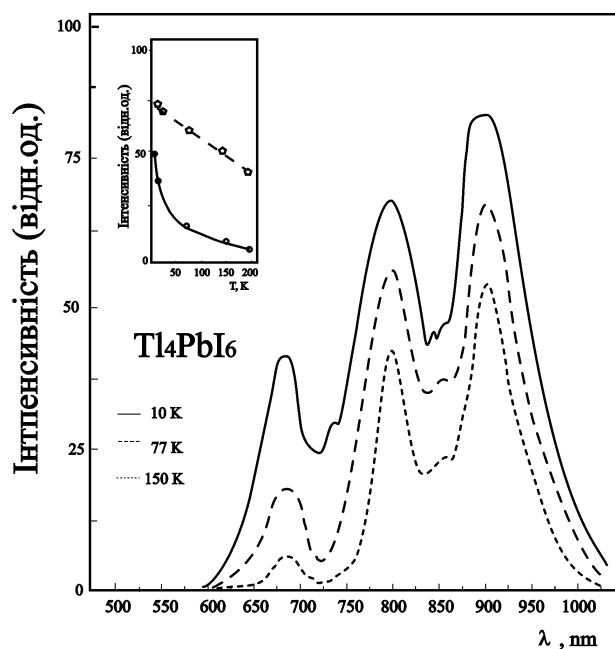
2.2.2 Кристал Tl_4HgI_6

В спектрах ФЛ (рис.5) кристалів Tl_4HgI_6 спостерігаються ідентичні, за структурою смуги люмінесценції. З тією різницею, що короткохвильова смуга ФЛ має явно виражений дублетний характер з максимумами 483 нм (2,57 eV) і 520 нм (2,37eV) з однаковою інтенсивністю і на півшириною ≈ 35 нм та часими релаксації ≈ 20 нс. З довгохвильової сторони спостерігаються дві смуги з максимумами 685 нм (2,19 eV) і 685 нм (1,81 eV), напівшириною 45, 70 нм та часими релаксації, що становлять 50 і 180 нс.

2.2.3 Кристал Tl_4PbI_6

У кристалах Tl_4PbI_6 (див. рис.8) на фоні загального континууму випромінювання спостерігають теж три смуги з максимумами з довжинами хвиль 685 нм (1,82 eV), 810 нм (1,53 eV) і 920 нм (1,35eV). Для того, щоб визначити напівширини цих смуг необхідно розрахувати контури люмінесценції, що в принципі не є строгим і тому цих результатів ми не подаємо.

Як видно з рис.5 в спектрах люмінесценції Tl_4CdI_6 спостерігаються три смуги з максимумами 454, 545, та 728 нм та півшириною 25, 30 та 100 нм. Відповідні часи релаксації для цих смуг становлять 35нс, 70нс та понад 200нс. На наш погляд природа появи цих смуг люмінесценції обумовлена рекомбінацією автолокалізованих екситонів та внутріцентричними переходами в неконтрольованих домішках. Для кристалів Tl_4HgI_6 отримано ідентичні, за структурою смуги люмінесценції з максимумами 483,

Рис. 6: Спектр катодолумінесценції кристалів Tl_4HgI_6 при $T=77\text{K}$.Рис. 7: Спектр фотолумінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4PbI_6 .

520 , 565 і 685 нм з напівшириною 35, 45, 70 нм та часими релаксації, що становлять 20, 50 і 180 нс. У кристалах Tl_4PbI_6 (див. рис.7) на фоні загального континууму випромінювання спостерігають теж три смуги з макс симуми з довжинами хвиль 675, 810 і 920 нм. Для того, щоб визначити напівширини цих смуг необхідно розрахувати контури люмінесценції, що в принципі не є строгим і тому цих результатів ми не подаємо. Враховуючи ідентичний харатер структури спектрів фотолумінесценції

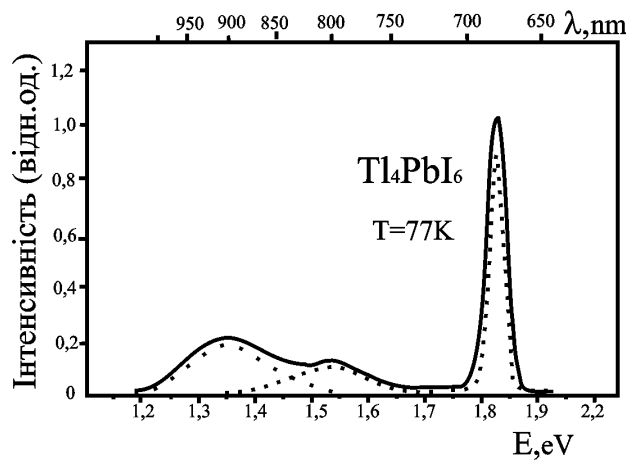


Рис. 8: Спектр катодолумінесценції кристалів Tl_4PbI_6 при $T=77\text{K}$.

всіх трьох кристалів можна припустити, що природа рекомбінаційних переходів у кристалах Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 - аналогічна.

Насамкінець зауважимо, ці кристали можуть розглядатися, як модельні об'єкти температурних сенсорів, нелінійно-оптичних елементів та активних елементів твердотільних лазерів.

3 Висновки

1. Досліджено спектри поглинання кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 у світлі поляризованому вздовж напрямків $E||C_4$ і $E\perp C_4$. Встановлено анізотропний характер цих спектрів. Визначено ширини заборонених зон і величини анізотропного розщеплення положення краю поглинання. На основі отриманих даних встановлено, що $E_g(||C_4) < E_g(\perp C_4)$ і відповідно, $n_o > n_e$ для кристала Tl_4CdI_6 , а в кристалах Tl_4HgI_6 реалізується протилежний випадок: $E_g(||C_4) > E_g(\perp C_4)$ і $n_o < n_e$.

2. За низькотемпературними спектрами фотолумінесценції визначено положення максимумів смуг, напівширину та часи релаксації. Виходячи з ідентичності спектрів ФЛ запропоновано єдиний механізм рекомбінаційних переходів в досліджуваних кристалах.

Список використаної літератури

1. K.I. Avdienko, D.V. Badikov, V.V. Badikov, V.I. Chizhikov et al., Opt. Mater., №23, 569 (2003).
2. H.W.Zandbergen, Acta Cryst. **35**, 2852 (1979).
3. N.B.Sing, D.R. Suhre, K.Green, Dr.N. Fernelins, F.K. Hopcins, Proc.of SPEI. **5912**, 591203-1.

4. M.Piasecki, G. Lakshminarayana, A.O. Fedorchuk et al., J. Mater Sci: Mater Electron, №24, 1187 (2013).
5. A.V.Franiv, O.S. Kushnir, I.S. Girnyk et al., Ukr. J. Phys. Opt., №14, 6 (2013).
6. G. Zimmerer, Radiation Measurements **42**, №4–5, 859 (2007).
7. Ch. Feldman, Physical Review B **117**, №2, 455 (1960).

Стаття надійшла до редакції 8.10.2013

прийнята до друку 12.11.2013

OPTICAL PROPERTY OF Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 AND Tl_4PbI_6 CRYSTALS

V. Franiv

*Ivan Franko National University of Lviv
Tarnavskogo St., 107, 79017, Lviv, Ukraine
e-mail: franiv_v@meta.ua*

In this work we present experimental results of optical properties crystals Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 and Tl_4PbI_6 . From the low temperature optical absorption spectrum and photoluminescence spectrum we calculated width of band gap, positions of extremes, half-width and relaxation times of luminescence bands. We discuss the recombination mechanisms associated with natural anisotropy of the studied compounds.

Key words: photoluminescence, band gap, optical absorption edge.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 И Tl_4PbI_6

В. Франив

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Тарнавского 107, 79005 Львов, Украина
e-mail: franiv_v@meta.ua*

В работе приведены экспериментальные результаты исследования оптических свойств кристаллов Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 и Tl_4PbI_6 . По низкотемпературным оптическим спектрам поглощения и фотолюминесценции рассчитаны ширины запрещенных зон, положения максимумов, полуширины и время релаксации полос люминесценции. Обсуждаются рекомбинационные механизмы, связанные с природной анизотропией исследуемых соединений.

Ключевые слова: фотолюминесценция, ширина запрещенной зоны, край фундаментального поглощения.