

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

Поглинання та люмінесценція Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 і Tl_4PbI_6 кристалів

В.А. Франів, О.В.Бовгира, О.С. Кушнір, А.В. Франів, О.В.Футей

факультет електроніки

Львівський національний університет імені Івана Франка

79017 м. Львів, вул. Тарнавського, 107,

franiv_v@meta.ua

В роботі досліджено спектри поглинання кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 у світлі поляризованому вздовж напрямків $E \parallel C_4$ і $E \perp C_4$. Встановлено анізотропний характер цих спектрів. Визначено ширини заборонених зон і величини анізотропного розщеплення положення краю поглинання. На основі отриманих експериментальних результатів встановлено, що $E_g(\parallel C_4) < E_g(\perp C_4)$ і відповідно, $n_o > n_e$ для кристала Tl_4CdI_6 , а в кристалах Tl_4HgI_6 реалізується протилежний випадок: $E_g(\parallel C_4) > E_g(\perp C_4)$ і $n_o < n_e$. За низькотемпературними спектрами фотолюмінесценції (ФЛ) визначено положення максимумів смуг, напівширини та часи релаксації. Виходячи з ідентичності спектрів ФЛ запропоновано єдиний механізм рекомбінаційних переходів в досліджуваних кристалах.

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

В работе исследованы спектры поглощения кристаллов Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 в поляризованом светe вдоль направлений $E \parallel C_4$ и $E \perp C_4$. Обнаружено анизотропный характер поляризованных спектров поглощения. Определено ширины запрещенных зон и величины анизотропного расщепления фундаментального края поглощения. На основании полученных экспериментальных результатов показано, что $E_g(\parallel C_4) < E_g(\perp C_4)$ и соответственно, $n_o > n_e$ для кристалла Tl_4CdI_6 , а в кристаллах Tl_4HgI_6 реализуется противоположный случай: $E_g(\parallel C_4) > E_g(\perp C_4)$, а $n_o < n_e$. Из низкотемпературных ($T=10K$) спектров фотолюминесценции (ФЛ) определены положения максимумов полос, полуширины и времена релаксации. Исходя из идентичности структуры спектров ФЛ предложен единый механизм рекомбинационных переходов в исследуемых кристаллах.

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

The spectrums of absorption of crystals of Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 and Tl_4PbI_6 are in-process investigational in the light polarized along directions of $E \parallel C_4$ and $E \perp C_4$. Anisotropic character of these spectrums is set. Certainly width of the restricted areas and size of the anisotropic breaking up of position of edge of absorption. It is set on the basis of the obtained data, that $E_g(\parallel C_4) < E_g(\perp C_4)$ and accordingly, $n_o > n_e$ for the crystal of Tl_4CdI_6 , and in the crystals of Tl_4HgI_6 an opposite case will be realized: $E_g(\parallel C_4) > E_g(\perp C_4)$ and $n_o < n_e$. After the low temperature spectrums of photoluminescence position of maximums of stripes, semiwidth and times of relaxation, is certain. Coming from the identity of spectrums of luminescent the only mechanism of the recombination passing is offered to the investigated crystals.

Keywords: photoluminescence, energy gap, fundamental edge absorption.

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 параметрів, дослідження люмінесцентних спектрів і їх інтерпретаціяю.

Оптичні спектри поглинання та люмінесценції

На спектральному комплексі СДЛ-1 в температурному діапазоні $E=77-300K$, в поляризованому світлі $E \parallel C_4$ і $E \perp C_4$, досліджено спектри пропускання тонких (завтовшки $d < 0,1mm$) зразків кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 в області фундаментального краю поглинання рис.1 та рис.2. Визначено ширини заборонених зон для двох взаємно перпендикулярних напрямків. Для Tl_4CdI_6 $\{E_g(\parallel C_4)=2,73$ eВ, $E_g(\perp C_4)=2,61$ eВ $\}$ і Tl_4HgI_6 $\{E_g(\parallel C_4) = 2,082$ eВ, $E_g(\perp C_4)=2,061$ eВ $\}$.

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

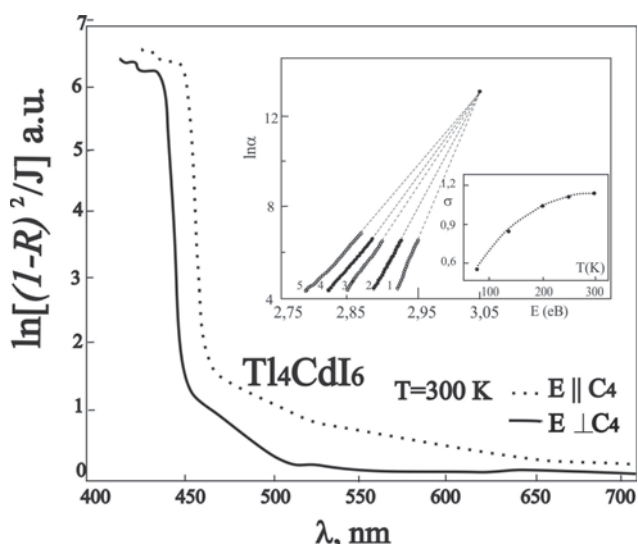


Рис.1. Спектри пропускання Tl_4CdI_6 та температурна залежність фундаментального поглинання при T , К: 1 – 77, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300. На вставках наведені температурні залежності параметра σ .

довжини хвилі, тобто край поглинання формується прями зона-зонними фотопереходами.

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 криостата. Спектри люмінесценції вимірювалися в діапазоні 300-1000 нм з розділенням 1 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною віддаллю 30 см, обладнаний CCD детектором та фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P.

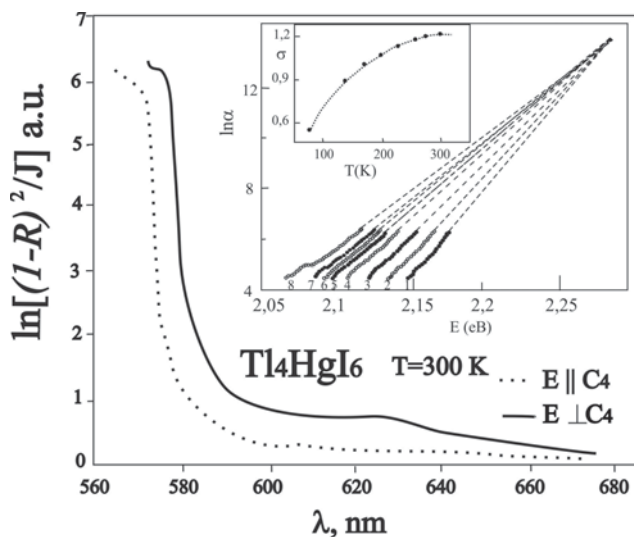


Рис.2. Спектри пропускання Tl_4HgI_6 та температурна залежність фундаментального поглинання при T , К: 1 – 77, 2 – 100, 3 – 120, 4 – 150, 5 – 180, 6 – 220, 7 – 260, 8 – 300. На вставках наведені температурні залежності параметра σ .

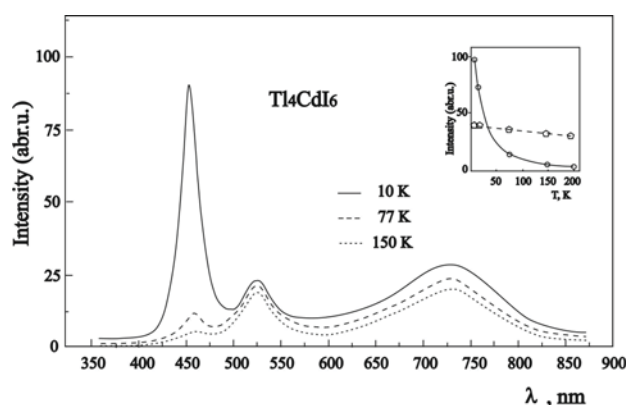


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4CdI_6 .

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. Відповідні часи рекомбінації для цих смуг становлять 25нс, 70нс та понад 200нс. На вставці до рис.3 приведено температурні залежності інтегральних інтенсивностей смуг фотолюмінесценції кристала Tl_4CdI_6 . Як видно температурне гасіння короткохвильової смуги описується експоненціальним спадом інтенсивності при зростанні температури, а інтенсивність більш довгохвильової смуги ФЛ квазілінійно залежить від T К.

В спектрах ФЛ (рис.4) 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 еВ) і 520 нм (2,37еВ) з

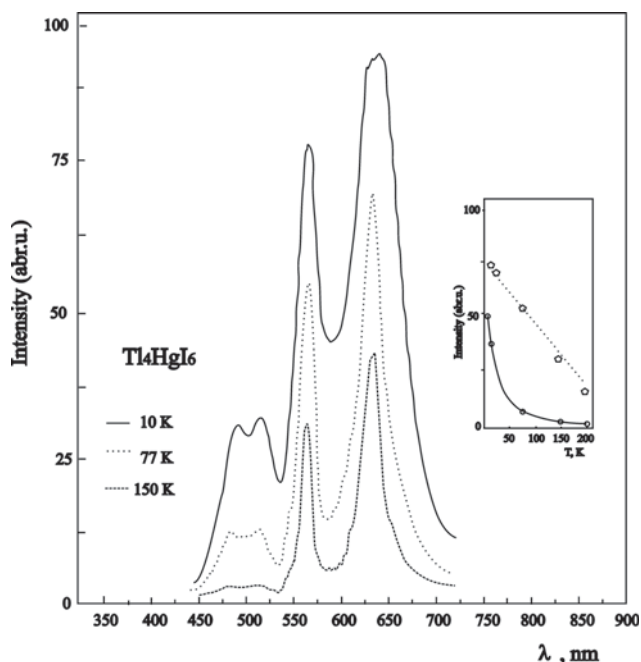


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4HgI_6 .

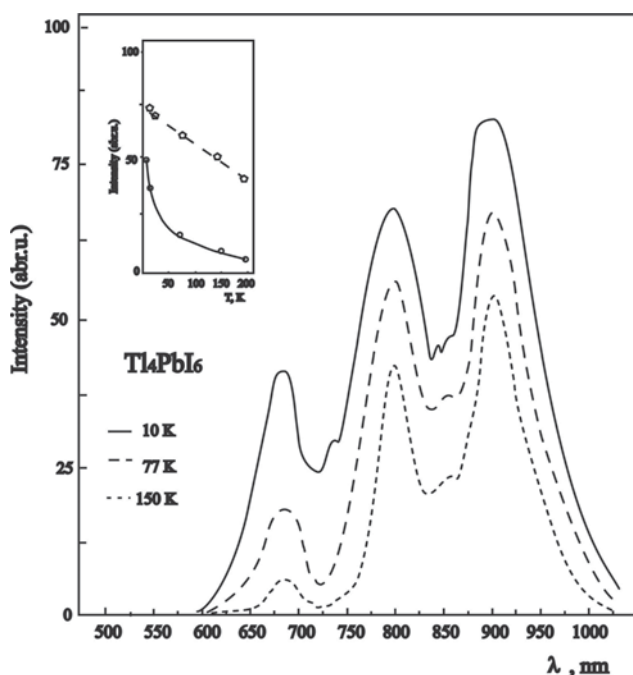


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів Tl_4PbI_6 .

однаковою інтенсивністю і на півшириную ≈ 35 нм та часими релаксації ≈ 20 нс. З довгохвильової сторони спостерігаються дві смуги з максимумами 565 нм (2,19 еВ) і 685 нм (1,81 еВ), напівширинною 45, 70 нм та часими релаксації, що становлять 50 і 180 нс.

У кристалах Tl_4PbI_6 (див. рис.5) на фоні загального континууму випромінювання спостерігають теж три смуги з максимумами з довжинами хвиль 685 нм (1,82 еВ), 810 нм (1,53 еВ) і 920 нм (1,35 еВ). Для того, щоб визначити напівширини цих смуг необхідно розрахувати контури люмінесценції, що в принципі не є строгим і тому цих результатів ми не подаємо.

Обговорення результатів та висновки

Температурні дослідження краю оптичного поглинання кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 показали, що температурна поведінка експоненціальних ділянок описується емпіричним правилом Урбаха [7]

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right] = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right], \quad (1)$$

де E_U – урбахівська енергія, σ_0 – параметр крутизни краю поглинання, α_0 та E_0 – координати точки збіжності урбахівського “віяла”.

За температурною залежністю параметра крутизни краю поглинання σ були визначені параметри екситон-фононної взаємодії (ЕФВ) за відомою формулою Мара [8]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right) \cdot th\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (2)$$

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноциляторній моделі, що описує ЕФВ; σ_0 – параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$. Як видно з результатів приведених в таблиці 1 для обох кристалів значення $\sigma_0 > 1$, що свідчить про слабу ЕФВ [9].

Спектри фотолюмінесценції кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 (Таблиця 1)

Параметри урбахівського краю поглинання і параметри кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6

Кристал	Tl_4HgI_6	Tl_4CdI_6
E_g^* (300K), eV	2,082 eV	2,73
E_U (300K), meV	23.7	22.7
α_0 , cm^{-1}	4.3×10^5	4×10^5
E_0 , eV	2,29	2,99
σ_0	1.38	1.16
$\hbar\omega_p$, meV	21	33

Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 досліджувалися при температурі 10 К, що показано на рис. 3-5. Як видно зі спектрів у всіх кристалах з довгохвильової сторони спостерігається широка смуга домішкового характеру яка відповідає рекомбінації типу “зона-домішковий центр”. Спектральне положення та температурна поведінка наступної смуги може бути обумовлена рекомбінацією з утворенням зв'язаного екситона (екситон-домішкового комплексу). Він являє собою екситон Ваньє-Мотта, локалізований на домішці талію. Наявність надлишку атомів талію пов'язана з особливостями кристалічної структури та відмінностями технологічних умов одержання кристалів. Наступна смуга відповідає рекомбінації вільного або автолокалізованого екситона.

Високоенергетичну смугу, дублетного характеру, в кристалі Tl_4HgI_6 можна віднести до міжзонних особливостей Ван Хова-Філіпса [10].

1. Досліджено спектри поглинання кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 у світлі поляризованому вздовж напрямків $E \parallel C_4$ і $E \perp C_4$. Встановлено анізотропний характер цих спектрів. Визначено ширини заборонених зон і величини анізотропного розщеплення положення краю поглинання. На основі отриманих експериментальних результатів розраховано параметри урбахівського краю та встановлено, що в кристалах

Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 реалізується слабка екситон - фононна взаємодія.

2. За низькотемпературними спектрами фотолюмінесценції кристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 та Tl_4PbI_6 визначено положення максимумів смуг, напівширину та часи релаксації. Виходячи з ідентичності спектрів ФЛ запропоновано єдиний механізм рекомбінаційних переходів в досліджуваних кристалах.

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

1. Avdienko K I, Badikov D V, Badikov V V, Chizhikov V I, Panyutin V L, Shevyrdyaeva G S, Shcherbakov S I and Shcherbakova E S,. Optical properties of thallium mercury iodide. *Opt. Mater.* 2003. 23: 569–573.
2. Zandbergen H W, The crystal structure of α -thallium hexaiodochromate, α - Tl_4CrI_6 . *Acta Cryst.* 1979. B. 35: 2852–2855.
3. N.B.Sing.,D.R.Suhre, K.Green, Dr.N. Fernelins, F.K. Hopcins. Ternary Malides; Novel NLO compounds for LWIR. *Proc.of SPEI.*, vol.5912, 591203-1.
4. M. Piasecki • G. Lakshminarayana • A. O. Fedorchuk • O. S. Kushnir • V. A. Franiv • A. V. Franiv • G. Myronchuk • K. J. Plucinski Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:p.1187–1193.
5. Franiv A. V., Kushnir O. S., Girnyk I. S., Franiv V. A., Kityk I., Piasecki M. and Plucinski K. J. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl_4CdI_6 single crystals *Ukr. J. Phys. Opt.* 2013,14. p. 6-14.
6. Zimmerer G. // *Radiation Measurements* 2007. V. 42. № 4-5. P. 859.
7. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids / Urbach F. // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1326.
8. Sumi H. The Urbach-Martienssen rule revisited / Sumi H., Sumi A. // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1987. – Vol. 56, № 6. – P. 2211–2220.
9. Курик М.В. Экспериментальная оценка константы экситон-фононного взаимодействия / Курик М.В. // *Физ. тверд. тела.* – 1991. – Т. 33, № 2. – С. 615–618.
10. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников.-М.: Наука,1977.- 366с.