

PACS numbers: 71.35.Cc, 73.21.Ac, 73.22.Lp, 78.47.Cd, 78.47.jc, 78.55.Hx, 78.67.Pt

Фотолюмінесценція кристалів $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ з розділенням у часі

М. С. Фур'єр, І. А. Бейник, П. А. Скубенко, Ю. П. Пирятинський,
Ю. П. Гнатенко

*Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна*

Досліджено спектри фотолюмінесценції з розділенням у часі напівпровідникових твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ з шаруватою структурою при $T = 4,2$ К та 300 К. У короткохвильовій області спектру виявлено структуру, пов'язану з випроміненням вільних екситонів, що збуджуються у нанокластерах PbJ_2 різного розміру. Такі нанокластери дисперговані в досліджувану матрицю. Показано, що широка смуга фотолюмінесценції в області 2,0 еВ, ймовірно, зумовлена випроміненням екситонів, автолокалізованих поблизу нанокластерів.

The time-resolved photoluminescence spectra of $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ solid solutions with layered crystal structure at 4.2 K and 300 K are investigated. The structure in the short-wavelength spectral range is revealed. It is caused by the emission of free excitons in the PbJ_2 clusters of various sizes. Such nanoclusters are dispersed in the crystal matrix. As shown, the wide photoluminescence band near 2.0 eV is possibly caused by the emission of excitons autolocalized near nanoclusters.

Исследованы спектры фотолюминесценции с разделением во времени полупроводниковых твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ со слоистой структурой при $T = 4,2$ К и 300 К. В коротковолновой области спектра проявляется структура, связанная с излучением свободных экситонов, которые возбуждены в нанокластерах PbJ_2 разного размера. Эти нанокластеры диспергированы в исследуемую матрицу. Показано, что широкая полоса фотолюминесценции в области 2,0 эВ, очевидно, обусловлена излучением экситонов, автолокализованных вблизи нанокластеров.

Ключові слова: фотолюмінесценція, міряння з розділенням у часі, шаруваті напівпровідники, тверді розчини, нанокластери, дефекти.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Напівпровідникові тверді розчини (НТР) можуть розглядатись як типові модельні об'єкти для вивчення ефектів розупорядкування на електронні стани в твердих тілах. В даний час існує багато робіт, присвячених дослідженню НТР на основі напівпровідників груп $A^{IV}B^{VI}$ та $A^{III}B^{V}$. Слід зазначити, що ефективною метою вивчення впливу розупорядкування НТР на його енергетичну структуру є вимірювання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ). Зокрема, це дозволяє одержати важливу інформацію про екситонні стани в шаруватих кристалах та їх модифікацію в напівпровідникових твердих розчинах, пов'язану з утворенням в них локалізованих екситонних станів в результаті наявності локальних флуктуацій періодичного поля просторового заряду.

В даній роботі виконано дослідження спектрів фотолюмінесценції з розділенням у часі для НТР $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ ($x = 0-0,70$). На відміну від НТР кристалів груп $A^{IV}B^{VI}$ та $A^{III}B^{V}$, у досліджуваній системі має місце неізоелектронне заміщення компонент складу. Це пов'язано з тим, що електронна конфігурація валентних електронів для атомів Pb є $6s^2p^2$, а для атомів Cd — $5s^2$. Для бінарних кристалів PbJ_2 верхня валентна зона та нижня зона провідності, в основному, визначаються йонами Pb^{2+} , в той час як для CdJ_2 вершина валентної зони визначається йодом, а дна зони провідності — йонами Cd^{2+} . У зв'язку з цим в НТР $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ екситонні стани PbJ_2 безпосередньо не трансформуються до екситонних станів CdJ_2 , тобто в таких кристалах може виявлятися власне вбирання та ФЛ йонів Pb^{2+} . В спектрах ФЛ згаданих НТР може виявлятися [1] свічення, пов'язане з утворенням в них нанорозмірних кластерів PbJ_2 . Дослідження спектрів ФЛ з розділенням у часі дозволяє ідентифікувати структуру ФЛ зумовлену таким свіченням, а також пов'язану з наявністю вільних та локалізованих екситонних станів.

Слід також зазначити, що напівпровідникові кристали PbJ_2 з шаруватою структурою є перспективними матеріалами для розроблення на їх основі детекторів радіаційного випромінення з великим енергетичним розділенням, що працюють при кімнатній температурі. Це зумовлено тим, що дані кристали є широкозонними напівпровідниками. На відміну від напівпровідників HgJ_2 , що вже знайшли широке застосування, кристали PbJ_2 мають більш стабільну кристалічну структуру. Слід зазначити, що такі матеріали придатні як для розроблення детекторів, основаних на прямому перетворенні енергії радіаційного випромінення в електричний сигнал, так і сцинтиляторних детекторів. В останньому випадку використання кристалів PbJ_2 дозволяє розробити високочутливі сенсори Рентгенового та гамма-випромінення для одержання зображень досліджуваних об'єктів. В зв'язку з цим, при дослідженні кристалів PbJ_2 , як сцинтиляторних

матеріалів, важливим є вивчення їх люмінесцентних властивостей. Такі дослідження дозволяють також одержати інформацію щодо природи центрів, пов'язаних з процесами випромінної рекомбінації. В даному випадку важливим, окрім ефективності свічення, є також швидкодія процесів, що визначають люмінесцентні характеристики досліджуваних матеріалів. Використання твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ дозволяє розширити спектральну область їх випроміння та покращити сцинтиляторні характеристики.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри ФЛ кристалів PbI_2 та $Pb_{1-x}Cd_xI_2$, вирощених Бріджменовою методою, вимірювались з використанням спектрального комплексу, заснованого на монохроматорі МДР-12. Збудження спектрів ФЛ кристалів PbI_2 та твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ проводилось з використанням азотного лазера з лінією збудження 337,1 нм. При низькотемпературних вимірюваннях спектрів ФЛ зразки кристалів розміщувались в кріостаті. Спектральна віддільча здатність вимірювальної системи не перевищувала 1 см^{-1} .

На рисунку 1 наведено спектр ФЛ кристалів PbI_2 , одержаний при $T = 4,2 \text{ К}$ для різних часів затримки реєстрації (τ_3) спектрів після їх збудження імпульсним азотним лазером. Криві 1, 2 відповідають значенням $\tau_3 = 0,7 \text{ нс}$ та 10 нс , а крива 3 — стаціонарному збудженню, тобто у випадку відсутності затримки часу реєстрації спектру ФЛ. Видно, що в короткохвильовій області спектру виявляється

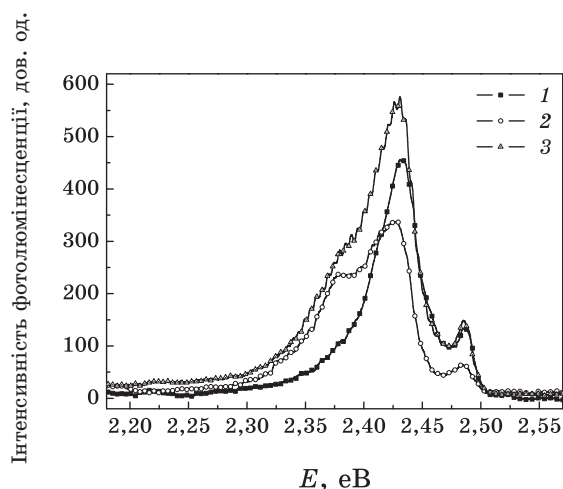


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції кристалів PbI_2 при $T = 4,2 \text{ К}$ для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 10 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

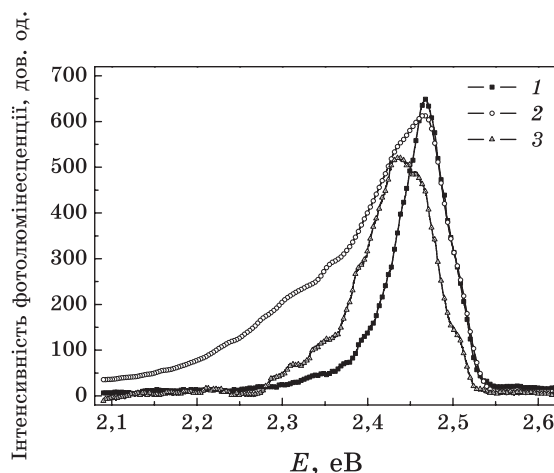


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,3$) при $T = 300$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 10 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

відносно вузька лінія з енергією 2,492 еВ (крива 3), що свідчить про те, що досліджувані кристали PbI_2 належать до 2H-модифікації. Дана лінія відповідає [2] рекомбінації екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах, тобто $D\bar{X}$ -лінії. Енергетичне положення цієї лінії дещо відрізняється для різних значень τ_3 . Так, для $\tau_3 = 0,7$ та 10 нс це значення складає 2,494 еВ та 2,492 еВ, відповідно. Окрім згаданої $D\bar{X}$ -лінії в довгохвильовій області спектру поблизу $5,100 \text{ \AA}$ (2,43 еВ) видна широка смуга ФЛ. Згідно [2] ця смуга зумовлена рекомбінацією донорно-акцепторних пар. Для $\tau_3 = 10$ нс та при стаціонарному збудженні на довгохвильовому крилі цієї смуги з'являється інша широка смуга з енергією 2,38 еВ, яка має аналогічну природу з участю більш глибокого акцепторного рівня. Оскільки енергія фотойонізації типового донорного рівня для кристалів PbI_2 складає 10 меВ, то енергії відповідних акцепторних рівнів будуть 0,12 та 0,17 еВ, відповідно. Перший акцепторний рівень відповідає за дуже короткий час рекомбінації носіїв заряду, в той час як більш глибокий акцепторний рівень — значно меншому часу. Широка смуга ФЛ свідчать про ефективну участь у процесах рекомбінації фононів з різними енергіями.

На рисунку 2 наведено спектри ФЛ для кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,3$) при $T = 300$ К, які містять низку відносно вузьких ліній, більшість з яких на відміну від кристалів PbI_2 виявляються в більш короткохвильовій області спектру. Так, характерними є лінії ФЛ з енергіями 2,998 еВ, 2,830 еВ, 2,794 еВ і 2,618 еВ, які мають різну інтенсивність для кривих 1–3. Найбільш інтенсивною є лінія ФЛ з енергією 2,618 еВ. Таке положення даної лінії, очевидно, свідчить

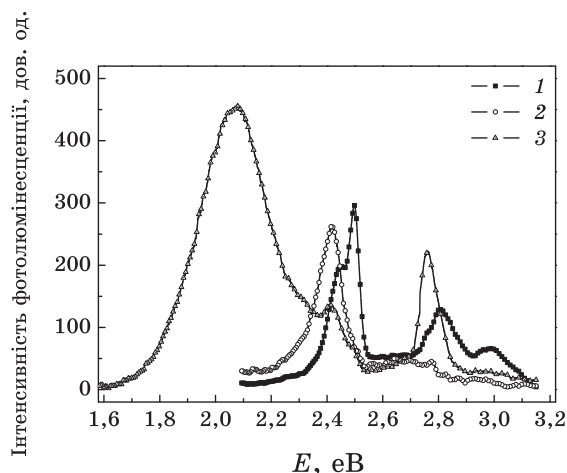


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції кристалів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x = 0,3$) при $T = 4,2$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 10 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

про зміну енергетичної структури НТР $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ в порівнянні з бінарними кристалами PbI_2 в результаті утворення твердих розчинів. Лінія при енергії 2,448 еВ та інші лінії при менших енергіях, ймовірно є аналогами смуги 2,43 еВ, характерної для PbI_2 . Слід зазначити, що у випадку стаціонарного збудження (крива 3) в довгохвильовій області спектру 2,43–1,77 еВ виявляється додаткова структура в спектрі ФЛ, що, очевидно, пов'язано з участю ЛО-фононів в процесах рекомбінації носіїв заряду. Випромінення в даній області спектру пов'язано з більш повільним часом рекомбінації.

На рисунку 3 показано спектри ФЛ кристалів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x = 0,3$) для різних часів затримки реєстрації спектру (криві 1 та 2) та при стаціонарному збудженні (крива 3), одержані при $T = 4,2$ К. Видно, що для $\tau_s = 0,7$ нс в спектрі ФЛ виявляється одна смуга з максимумом при енергії 2,573 еВ, яка має затягнуте низькоенергетичне крило до 2,55 еВ. Для значення $\tau_s = 10$ нс дана смуга помітно трансформується. Зокрема, максимум смуги зміщується до енергії 2,435 еВ, на низько- та високоенергетичному крилах даної смуги виявляється структура, напівширина смуги збільшується. При стаціонарному збудженні положення максимуму смуги однакове як і для $\tau_s = 0,7$ нс. Однак, виявляється сильна низькоенергетична асиметрія до 2,10 еВ та перегин в області енергії 2,30 еВ. Це свідчить про наявність повільної компоненти, зумовленої донорно-акцепторними переходами за участю фононів.

На рисунку 4 наведено спектри ФЛ кристалів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x = 0,5$) для різних часів затримки реєстрації спектру при $T = 300$ К. Крива 1 відповідає значенню $\tau_s = 0,7$ нс. Видно, що в короткохвильовій облас-

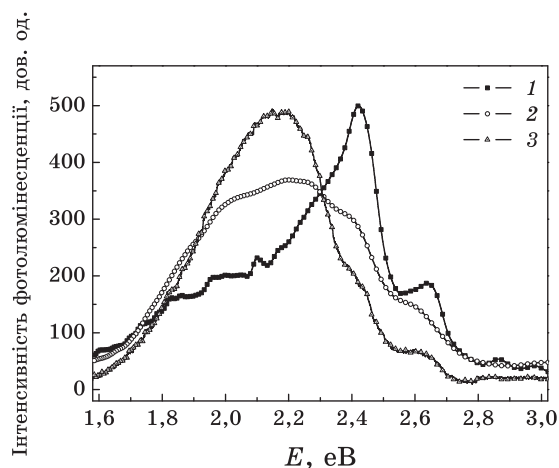


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,5$) при $T = 300$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 10 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

ті спектру виявляється дублетна структура при енергіях 2,656 еВ та 2,605 еВ. Найбільш інтенсивною в даному спектрі є лінія з енергією 2,424 еВ, яка має сильно затягнуте короткохвильове крило з явно вираженим перегином в області 2,0 еВ. При збільшенні часу $\tau_3 = 10$ нс відбуваються суттєві зміни в структурі спектру. Так, в короткохвильовій області спектру сильно зменшується інтенсивність ліній при енергії 2,656 еВ та зростає відносна інтенсивність лінії з енергією 2,605 еВ, спостерігається довгохвильове зміщення максимуму іншої лінії до значення 2,410 еВ, а також виявляється широка смуга ФЛ при енергії 2,14 еВ, яка стає найбільш інтенсивною в спектрі. У випадку стаціонарного збудження (крива 3) в спектрі ФЛ практично видно широку смугу з максимумом 2,14 еВ. На високоенергетичному крилі даної смуги виявляються два перегини при енергіях 2,60 еВ та 2,40 еВ, що пов'язані з сильним зменшенням інтенсивностей ліній ФЛ, які виявляються в спектрах ФЛ при наночасовому діапазоні затримки їх реєстрації. Таким чином, для кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,5$) характерним є прояв швидкої компоненти — вузьких ліній ФЛ в короткохвильовій області, а також повільної компоненти — широкої смуги в довгохвильовій області спектру.

Спектр ФЛ для кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,5$) при $T = 4,2$ К показано на рис. 5. У випадку найбільш короткого часу затримки ($\tau_3 = 0,7$ нс) в даному спектрі ФЛ (крива 1) виявляються дві лінії з енергіями 2,712 еВ та 2,513 еВ. При $\tau_3 = 15$ нс короткохвильова лінія проявляє дублетну структуру при енергіях 2,712 еВ та 2,680 еВ. На довгохвильовому крилі цієї смуги видно дві слабкі лінії при енергіях 2,617 еВ та 2,570 еВ. В низькоенергетичній області спектру

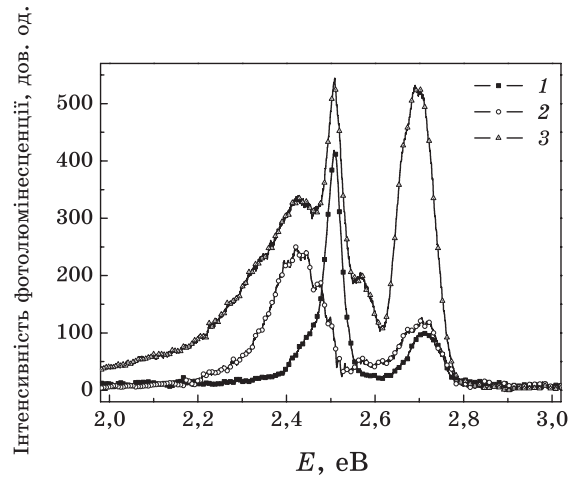


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції кристалів $Pb_{1-x}Cd_xJ_2$ ($x = 0,5$) при $T = 4,2$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 10 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

виявляється також відносно широка смуга при енергії 2,43 еВ, на короткохвильовому крилі якої видно слабку структуру.

Спектр ФЛ кристалів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x = 0,7$) при $T = 300$ К наведено на рис. 6, особливістю якого є наявність структурної широкої смуги в області 2,5–3,1 еВ, яка спостерігається в наносекундному та субнаносекундному діапазонах, а також при стаціонарному збудженні (крива 3). Окрім того, для $\tau_3 = 0,7$ нс видно відносно вузьку лінію з енергією 2,443 еВ, на високоенергетичному крилі якої виявляється перегин при енергії 2,493 еВ. В довгохвильовій області даного спектру (крива 3) спостерігається слабке безструктурне випромінення, яке продовжується до енергії 1,606 еВ. При значенні $\tau_3 = 10$ нс в спектрі (крива 2) видно широку смугу, максимум якої відповідає енергії 2,14 еВ. В даному випадку відносна інтенсивність лінії з енергією 2,443 еВ сильно зменшується і вона виявляється у вигляді перегину на високоенергетичному крилі широкої смуги. При стаціонарному збудженні інтенсивність широкої смуги значно зростає (крива 3).

На рисунку 7 показано спектр ФЛ кристалів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x = 0,7$) при $T = 4,2$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для $\tau_3 = 0,7$ нс та $\tau_3 = 15$ нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3). Видно, що при $\tau_3 = 0,7$ нс спектр ФЛ (крива 1) має дві лінії при енергіях 2,814 еВ та 2,447 еВ, перша з яких має структуру у вигляді перегину при енергіях 2,686 еВ та 2,966 еВ. При збільшенні часу τ_3 до 15 нс в спектрі ФЛ (крива 2), практично, виявляється одна лінія при енергії 2,418 еВ, тобто в порівнянні з попереднім спектром (крива 1) має місце довгохвильове зміщення на величину 29 меВ. В

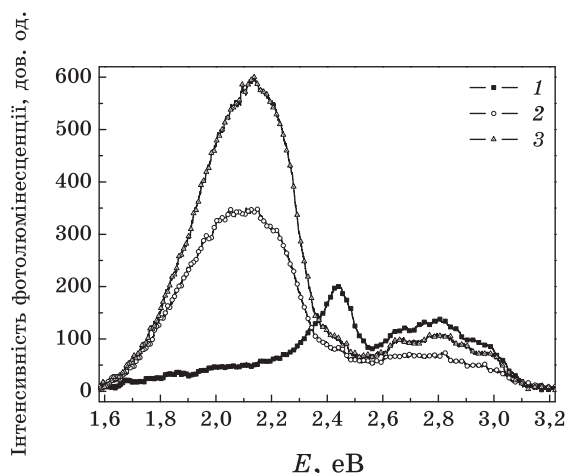


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($x = 0,7$) при $T = 300$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 15 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

короткохвильовій області спектру 2,6–3,1 еВ видно свічення слабкої інтенсивності. Суттєві зміни в спектрі ФЛ мають місце при стаціонарному збудженні (крива 3), де визначальною стає широка смуга з енергією 2,05 еВ, в області 2,40 еВ проявляється перегин, зумовлений сильним відносним зменшенням інтенсивності лінії ФЛ, що виявляється при малих значеннях τ_3 . Окрім того, видно іншу лінію при енергії 2,778 еВ, тобто дана лінія зміщена в низькоенергетичну область по відношенню до лінії з енергією 2,814 еВ, характерної для $\tau_3 = 0,7$ нс (крива 1).

Отже структури спектрів ФЛ кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ свідчить про те, що в короткохвильовій області спектру виявляються лінії з досить коротким часом рекомбінації, а саме в наносекундному діапазоні. Це вказує на те, що природа таких ліній, перш за все, пов'язана за участю в процесах випромінної рекомбінації вільних чи зв'язаних на точкових дефектах екситонів. Особливістю НТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ є можливість утворення в них малих кластерів PbI_2 різних нанорозмірів, диспергованих у матрицю [1, 3] при значеннях $x = 0,5$. Середній розмір таких нанокластерів буде зменшуватись з ростом значення « x », а енергія збудження екситонів і, відповідно, екситонних ліній випромінення, буде збільшуватись з зменшенням розміру нанокластерів PbI_2 . Виходячи з цього слід вважати, що широка структурна смуга (рис. 7, крива 1) в області 2,6–3,1 еВ при $x = 0,7$, очевидно, зумовлена випроміненням вільних екситонів збуджених в нанокластерах. Наявність широкої смуги ФЛ, зумовленої її неоднорідним уширенням, тобто екситонним випроміненням нанокластерів PbI_2 різного розміру. При пониженні температури до 4,2 К для даних кристалів в згаданій обла-

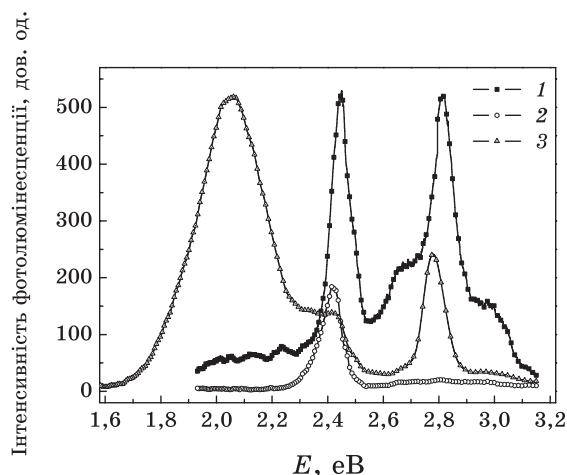


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{J}_2$ ($x = 0,7$) при $T = 4,2$ К для різних часів затримки реєстрації (криві 1 та 2 для 0,7 нс та 15 нс відповідно) та при стаціонарному збудженні (крива 3).

сті спектру (рис. 6, крива 1) виявляється швидка компонента з енергією 2,814 еВ, а також повільна компонента з енергією 2,786 еВ (рис. 6, крива 3). Наявність цих двох компонент пов'язана з переходами за участю екситонних станів Γ_3^- - та Γ_1^- -симетрії, що походять від 3P_1 - та 3P_0 -станів вільного йона Pb^{2+} . Таким чином, повільна та швидка компоненти ФЛ пов'язані з 3P_1 - та 3P_0 -станами, відповідно.

Слід зазначити, що енергетична віддаль між цими станами для індивідуальних йонів Pb^{2+} складає 75 меВ. При $x = 0$, тобто для кристалів PbI_2 , величина розщеплення між Γ_3^- - та Γ_1^- -станами складає 2 меВ [1], що добре узгоджується з величиною такого розщеплення, одержаного в даній роботі для (DX)-екситонів. Для нанокластерів PbI_2 величина розщеплення між 3P_1 - та 3P_0 -станами буде меншою ніж для індивідуальних йонів. Ця величина буде зменшуватись в міру збільшення розмірів кластерів. Наведені вище результати для $x = 0,7$ вказують на те, що величина такого розщеплення в даному випадку складає 28 меВ. Результати, одержані для $x = 0,3$ та $x = 0,5$ свідчать про те, що величина розщеплення складає 9 меВ та 30 меВ, відповідно. А це в свою чергу свідчить про те, що для НТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ при $x = 0,5$ характерними є нанокластери з величиною розщеплення біля 30 меВ. Швидка (субнаносекундна) та повільна (≈ 10 нс) компоненти виявляються для $x = 0,7$ також для лінії ФЛ, розташованої при енергії поблизу 2,40 еВ. В даному випадку величина розщеплення складає 34 меВ. Для встановлення природи такого розщеплення необхідно провести додаткові дослідження. Слід відмітити, що для $x = 0,5$ розщеплення лінії поблизу 2,40 еВ складає приблизно 2 меВ. Природа широкої смуги ФЛ в області 2,0 еВ може бути пов'язана як з реко-

мбінацією донорно-акцепторних пар з участю глибокого акцепторного рівня ($E_V + 0,42$ eВ), так й з можливою автлокалізацією екситонів поблизу кластерів [4]. На користь останнього припущення свідчить те, що для кристалів Pb_1I_2 та $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ з великим вмістом Pb ($> 0,5$) дана полоса в спектрі ФЛ практично не виявляється.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Gu, M. Watanabe, and T. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, No. 11: 4450 (1995).
2. М. С. Фур'єр, П. А. Скубенко, І. А. Бейнік та ін., *Нові технології*, **2**: №20: 62 (2008).
3. A. Ishibashi, M. Watanabe, and T. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, No. 5: 1767 (1993).
4. P. Gu and T. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, No. 3: 868 (1997).