

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ $PbMnI_2$

П. В. Олійник<sup>1, a</sup>, А. П. Буківський<sup>2</sup>, Ю. П. Гнатенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
Фізико-технічний інститут

<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України

### Анотація

В даний час значної актуальності набувають пошуки ефективних сцинтиляційних матеріалів, придатних для застосування, в різних галузях науки і техніки, зокрема, в ядерних дослідженнях, радіометрії, а також медицині. Напівпровідникові кристали  $PbI_2$  є добре дослідженими, і відомі як ефективні сцинтиляційні матеріали, та вже мають застосування в промисловості. Утворення твердого розчину на основі  $PbI_2$  з додаванням невеликої кількості  $MnI_2$  призводить до суттєвих змін оптичних властивостей даних матеріалів і, як наслідок, до покращення його сцинтиляційних властивостей. Цей факт обумовлює актуальність досліджень оптичних властивостей шаруватих напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів  $PbMnI_2$ . Теоретичний аналіз отриманих експериментальних результатів показав наявність в спектрах фотолюмінесценції твердого розчину  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}I_2$  як ліній випромінювання, характерних для чистих кристалів  $PbI_2$ , так і ліній, зумовлених наявністю вкрапленого в кристалічну матрицю  $PbI_2$  кристалітів  $MnI_2$  та областей твердого розчину  $PbMnI_2$  різної концентрації компонент складу та розмірів.

*Ключові слова:*  $PbMnI_2$ , фотолюмінесценція, оптичне відбивання, екситони

### Вступ

Застосування сцинтиляторів, тобто речовин, які мають здатність при поглинанні іонізуючого випромінювання (гамма-квантів, рентгенівського випромінювання, електронів тощо) випромінювати світло, в наш час є поширеним явищем в ядерній фізиці, фізиці елементарних частинок і космічних променів, дозиметрії, радіометрії, геології, медицині тощо. Тому знаходження більш ефективних сцинтиляційних матеріалів, безперечно, є на сьогодні вкрай актуальним завданням.

Вивчення напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів цікаве тим, що дані матеріали є перспективними для розробки неохолоджуваних високочутливих детекторів випромінювання X- та  $\gamma$ -променів. Кристали  $PbI_2$  досить часто привертають на себе увагу дослідників, і його оптичні властивості є досить добре вивченими. Це обумовлено такими його оптичними властивостями, як, наприклад, швидка рекомбінація збуджених станів і, як наслідок малі часи життя сигналу фотолюмінесценції, що призводить до високої швидкодії даних матеріалів, що є дуже важливим параметром для детекторів іонізуючого випромінювання. Пошук більш ефективних сцинтиляційних матеріалів створює потребу у більш глибокому розумінні оптичних процесів в цих матеріалах, а тому вивчення оптичних властивостей різних твердих розчинів на основі кристалу  $PbI_2$  є дуже актуальною задачею.

### 1. Кристалічна і енергетична структура $PbI_2$ та $MnI_2$

Як  $PbI_2$  так і  $MnI_2$  є шаруватими напівпровідниками кристалами, в яких шар атомів металу (Pb/Mn) знаходиться між двома шарами атомів йоду. Найстабільніші і найбільш імовірні політипи обох цих матеріалів належать до просторової групи симетрії  $R-3m1$ .  $PbI_2$  та  $MnI_2$  мають досить близькі параметри ґратки, а саме  $a = b = 4.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.82 \text{ \AA}$  для  $MnI_2$  [1] та  $a = b = 4.59 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.78 \text{ \AA}$  для  $PbI_2$  [2], та об'єми елементарних комірок, що сприяє утворенню твердого розчину таких напівпровідників. Ширина забороненої зони  $PbI_2$  становить близько 2.5 eV, в той час, як для  $MnI_2$  її величина складає 2.2 eV [3]. При формуванні твердого розчину  $PbMnI_2$  відбувається утворення кластерів  $MnI_2$ , а також, кластерів твердого розчину  $PbMnI_2$  різного розміру в кристалічній матриці  $PbI_2$ .

### 2. Загальні теоретичні відомості про механізм рекомбінації в досліджуваному зразку

Якщо кристали мають майже в рівних і достатньо великих кількостях як донорні, так і акцепторні центри, можлива ситуація, коли донори і акцептори будуть знаходитись недалеко один від одного, при цьому орбіти електронів (точніше, хвильових функцій) донора і акцептора будуть перекриватись, в результаті чого спостерігається рекомбінація електрона, захопленого донором, з діркою, захопленою

<sup>a</sup>pablackof@gmail.com

просторово розділеним акцептором. Залежність кулонівської взаємодії між донором і акцептором від міжатомної відстані між ними задає цілий ряд значень енергій такого випромінювання:

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

де  $E_g$  – ширина забороненої зони;  $E_D$ ,  $E_A$  – енергії іонізації донора й акцептора відповідно;  $e$  – заряд електрона (випадок одноразово заряджених дефектів);  $\epsilon$  – відносна статистична діелектрична проникність середовища;  $\epsilon_0$  – електрична стала;  $h$  – стала Планка.

Відстані між лініями ДАП можна визначити знаючи  $E_g$  та глибини залягання рівнів донорів і акцепторів, тобто знаючи енергетичне положення дефектів в кристалічній ґратці. При зовнішній дії на кристал можливе збудження електрона, що знаходиться у валентній зоні. При такому збудженні він не переходить в зону провідності, а утворює з діркою зв'язану пару. Така зв'язана пара електрона і дірки називається екситоном. При слабкій взаємодії, коли розміри екситона великі в порівнянні зі сталою ґратки кристалу, екситон можна представити як електрон і дірку, зв'язані кулонівськими силами, і які повільно рухаються по великим орбітам відносно їх спільного центра мас. В такій моделі екситон поводить себе подібно до воднеподібного атому і має воднеподібну схему розміщення енергетичних рівнів. Оскільки екситон може переміщуватись по кристалу, повна енергія  $E_{ex}$  вільного екситона визначається сумою кулонівської взаємодії між зарядами електрона і дірки взаємодії та його кінетичної енергії руху квазічастинки як цілої:

$$E_{ex} = E_0 + \frac{Mv_{ex}^2}{2} = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{8\pi^2 M}$$

де  $k_{ex}$  – хвильове число екситона;  $v_{ex}$  – його швидкість;  $M$  – його повна маса, рівна сумі мас електрона й дірки;

$$E_0 = E_g - \frac{E_x}{n^2}$$

Тут  $E_x$  – енергія зв'язку екситона;  $n$  – квантове число, що відповідає основному і збудженому стані екситона. Вільні екситони, рухаючись по кристалу, можуть захоплюватись різними дефектами, утворюючи так звані зв'язані екситони на донорах або на акцепторах [4]. Крім зв'язаних на донорах чи акцепторах екситонів, існують екситони, локалізовані на флуктуаціях потенціалу кристалічної ґратки.

### 3. Методика експериментів і результати їх проведення

З метою встановлення природи фотолюмінесценції та визначення рекомбінаційних процесів, які формують окремі смуги спектру фотолюмінесценції даних матеріалів було проведено ряд оптичних досліджень даних матеріалів. Зокрема, проведені вимірювання спектру фотолюмінесценції (ФЛ), спектру оптичного відбивання в екситонній області при  $T = 4.5$  К, а також температурної залежності спектрів ФЛ в

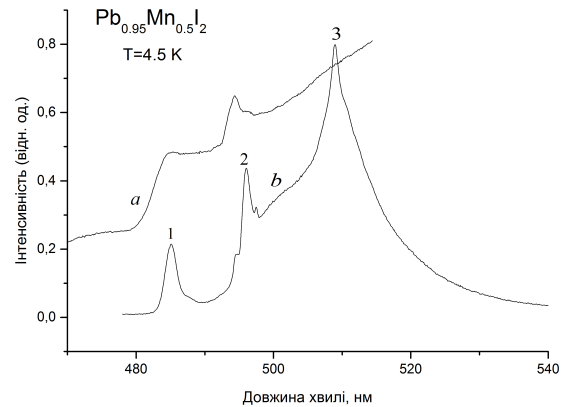


Рис. 1. Спектри відбивання – а, фотолюмінесценції – б кристалів  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}I_2$  при температурі  $T=4,5$ К. Цифрами 1,2,3 позначені піки 486 нм, 496 нм, 509 нм відповідно

діапазоні температур 4.5 - 100 К та їх теоретичний аналіз.

Результати низькотемпературних досліджень спектрів ФЛ та відбивання кристалів  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}I_2$  проведених з використанням установки на базі світло-сильного спектрофотометра СДЛ-1. Стабілізація температури проводилась за допомогою системи стабілізації температури УТРЕКС. Точність стабілізації температури в області температур 4.5 - 50 К сягала 0.1 К.

На рис 1 представлені спектр екситонного відбивання та спектр фотолюмінесценції кристалу  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}I_2$  при температурі 4.5 К. Дослідження температурної залежності спектрів ФЛ  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}I_2$  було проведено з використанням USB - спектрометра MAYA2000PRO та представлено на рис. 2.

З рис. 1 та рис. 2 видно, що в спектрах ФЛ досліджуваних матеріалів проявляються 3 основні компоненти, а саме смуги на довжинах хвилі 486 нм, 496 нм та 509 нм при температурі 4.5 К.

Смуга 1 що спостерігається на довжині хвилі 486 нм при температурі 4.5 К відповідає випромінювальній рекомбінації екситонів, локалізованих на флуктуаціях потенціалу кристалічного поля в кристалітах  $MnI_2/PbMnI_2$  в матриці чистого  $PbI_2$ . Енергія випромінювання даних екситонів становить близько 2.55 еВ. В спектрі відбивання спостерігається дисперсійна крива що відображає процес народження вільних екситонів в цих мікрочастинках з енергією 2.57 еВ. Отже, слід припустити, що енергія локалізації екситонів на флуктуаціях потенціалу кристалічного поля в кристалітах  $MnI_2/PbMnI_2$  в матриці чистого  $PbI_2$  становить приблизно 20 меВ.

Смуга 2, що спостерігається на довжині хвилі 496 нм при температурі 4.5 К відповідає випромінювальній рекомбінації вільних екситонів кристалітах чистого  $PbI_2$ . [5]

Смуга 3, що спостерігається на довжині хвилі 509 нм при температурі 4.5 К відповідає випромінюваль-

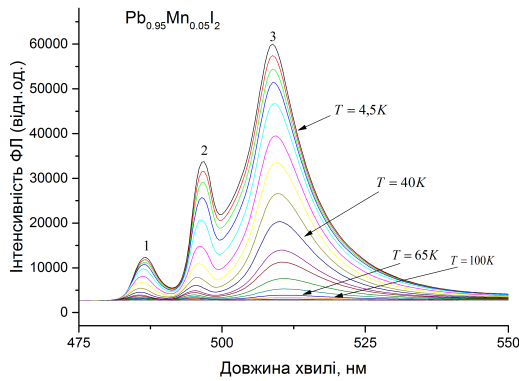


Рис. 2. Температурна залежність спектрів ФЛ кристалів  $\text{Pb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{I}_2$  в температурному діапазоні від  $T = 4,5 \text{ K}$  до  $T = 100 \text{ K}$ . Цифри відповідають пікам з рисунку 1

ній рекомбінації захоплених на донорних центрах електронів із дірками, захопленими на акцепторних центрах у об'ємі кристалітів чистого  $\text{PbI}_2$ . [5] Асиметрія довгохвильового крила смуги рекомбінації ДАП свідчить про наявність переходів із участю великої кількості ЛО-фононів різної енергії.

## Висновки

Проведені низькотемпературні (4.5 K) дослідження спектрів екситонного відбивання та спектрів фотолумінесценції кристалів  $\text{PbMnI}_2$ . В спектрі екситонного відбивання проявляється вільний екситон, положення якого зміщене в короткохвильову сторону

на 65 меВ відносно вільного екситону, характерного для чистого  $\text{PbI}_2$ . В спектрах ФЛ виявлено лінію при довжині хвилі 486 нм, що відповідає випромінювальній рекомбінації екситонів локалізованих на флуктуаціях кристалічного поля, яка зміщена в короткохвильову сторону на 46,3 меВ відносно екситонної лінії при довжині хвилі 495 нм, що відповідає рекомбінації вільних екситонів в кристалах  $\text{PbI}_2$ . Механізм такого зміщення можна пояснити утворенням мікрочастіток  $\text{PbMnI}_2$  в матриці чистого  $\text{PbI}_2$ . Встановлено, що величина локалізації екситонів на флуктуаціях потенціалу кристалічної ґратки становить 20 меВ.

## Перелік використаних джерел

1. Crystallography Open Database — [Електронний ресурс] — Режим доступу: <http://www.crystallography.net/cod/9009110.html>.
2. Crystallography Open Database — [Електронний ресурс] — Режим доступу: <http://www.crystallography.net/cod/1011333.html>.
3. C. R. Ronda, H. H. Siekman, C. Haas Photoluminescence and absorption of  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$  and  $\text{MnI}_2$  // *Physica* 144B. — 1987. — P. 331-340.
4. Физика и химия соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  / под ред. С.А. Медведева. — Москва. : изд-во «МИР», 1993
5. A. P. Bukivskii, Yu. P. Gnatenko, Yu. P. Piryatinski, R. V. Gamernyk Nature of radiative recombination processes in layered semiconductor  $\text{PbCdI}_2$  nanostructural scintillation material // *Journal of Luminescence*. — 2017. — № 185. — P. 83.