

Опико-энергетические свойства кристалла Tl_4CdI_6

© А.И. Кашуба¹, Т.С. Малый¹, М.В. Соловьев¹, В.Б. Стахура¹,
М.О. Чилий¹, П. Щепанский^{1,2}, В.А. Франив¹

¹Львовский национальный университет им. И. Франко,
79005 Львов, Украина

²Академия им. Яна Длугоша в Ченстохове,
PL-42-200 Ченстохова, Польша

e-mail: andriy.kashuba@lnu.edu.ua

Поступила в редакцию 21.03.2018 г.

В окончательной редакции 13.07.2018 г.

Исследованы зонно-энергетический спектр и плотность состояний кристалла Tl_4CdI_6 . На основе теоретических расчетов определены эффективные массы электрона и дырки, обнаружена локализация наименьшей запрещенной щели, установлен генезис зоны проводимости и валентной зоны, установлена природа прямозонного перехода. Экспериментально зарегистрированы спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения полос фотолюминесценции при температуре 90 К. Обсуждены идентификация и природа обнаруженных полос.

DOI: 10.21883/OS.2018.12.46933.83-18

Введение

Широкозонные полупроводниковые кристаллы привлекают внимание своим широким практическим применением в качестве материалов для детекторов рентгеновских и γ -лучей, химической и биомедицинской промышленности [1–4]. Создание сенсоров радиационного излучения, эффективных при комнатной температуре, является одной из проблем современного материаловедения. Среди известных материалов ($CdTe$, $CdTe-CdZn$, $TlBr$, Ml_2 ($M = Pb, Hg$)) для детектирования ионизирующего излучения выделяется соединение Tl_4CdI_6 , именно оно отвечает всем необходимым требованиям для детекторов радиационного излучения [1]. Кристалл Tl_4CdI_6 характеризуется большим значением ширины запрещенной зоны ($E_g = 2.83$ eV [5]). Наличие Tl -компоненты повышает коэффициент поглощения материала для рентгеновских и γ -лучей, что связано с большой плотностью ($\rho = 6.87$ g/cm³ [6]) и большим зарядом ядра Z ($Z_{Tl} = 81$, $Z_{Cd} = 48$, $Z_I = 53$).

К настоящему моменту исследованы оптические, механические, спектральные и энергетические характеристики кристаллов группы A_4BX_6 (к которой относится Tl_4CdI_6) [2–16]. Расчет зонно-энергетического спектра [5,7,12] проводят с использованием функционала локальной плотности (LDA) [5] и обменно-корреляционного функционала с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) в параметризации Пердю, Бурке и Эрнцгергофа (PBE) [7,12]. Экспериментальные исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенлюминесценции (РЛ) представлены частично в работах [5,9].

Результаты исследований зонно-энергетического спектра [5,7,12] позволили установить, что наименьшая запрещенная зона находится в точке Γ k -пространства, и

выяснить природу зоны проводимости и валентной зоны. Однако отклонение величины E_g , теоретически определенной из зонно-энергетического спектра, от экспериментальных данных (2.83 eV [5,12]) составило ~ 1 eV. Анализ спектров ФЛ Tl_4CdI_6 в работе [5] позволил идентифицировать три полосы излучения ($-243.15^\circ C$) при 2.4, 2.82 и 3.0 eV. Авторы объясняют присутствие пика при 2.4 eV наличием примесей α - Tl , а наличие пиков 2.82 и 3.0 eV (результат разложения на компоненты Гаусса) обуславливают смещением края фундаментального поглощения в область высоких энергий при уменьшении температуры. С помощью спектров РЛ, благодаря глубокому проникновению электронов возбуждения в вещество, можно исследовать его объемные свойства. Исследование спектров РЛ монокристаллических образцов Tl_4CdI_6 было проведено в работе [9], идентифицированы три полосы 1.97, 2.36 и 2.85 eV. Две полосы (2.36 и 2.85 eV) по своему спектральному положению согласуются с результатами, представленными в работе [5] (2.4 и 2.82 eV). Таким образом, результаты исследования спектров ФЛ и РЛ позволили обнаружить наличие примесей α - Tl в объемных образцах. В работах [5,9] не были определены спектры возбуждения, которые могли бы окончательно подтвердить или опровергнуть природу данных полос ФЛ и РЛ.

В настоящей работе приводятся результаты расчетов *ab initio* зонно-энергетического спектра и экспериментальных исследований спектров ФЛ кристалла Tl_4CdI_6 . Исследование спектров ФЛ проводилось для получения информации о примесях и структурных дефектах в кристалле. Для того чтобы выяснить природу данных полос излучения, были проведены расчеты зонно-энергетического спектра и экспериментальные исследования ФЛ. По мнению авторов, впервые представлены

спектры возбуждения и выполнена попытка установить природу полос излучения.

Методика теоретических расчетов

В работе проведены теоретические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT), которая успешно использовалась для исследования монокристаллических образцов [7,11,12]. Для ионных потенциалов использовались ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербиля [17]. Для описания обменно-корреляционной энергии электронной подсистемы использовался функционал в приближении обобщенного градиента (GGA) в параметризации PBE [18]. Известной проблемой данного приближения является занижение ширины запрещенной зоны.

Наиболее простым способом получить близкие к эксперименту результаты является применение так называемого „оператора-ножницы“ („scissors operator“), что приводит к изменению ширины запрещенной щели путем смещения зон проводимости в область более высоких энергий [18]. Это оператор, основанный на близости дисперсионных зависимостей энергий зон проводимости $E(k)$, определяемых из решения уравнений Кона-Шема [19]. Сдвиг зон проводимости расчетного энергетического спектра обычно проводят до совпадения с экспериментальным значением минимальной ширины энергетической щели E_g кристалла. В настоящей работе для согласования абсолютных значений E_g была проведена коррекция расчетной величины на поправку $\Delta E = 0.73$ eV. Но это не влияет на общую тенденцию электронных и структурных свойств, что подтверждено рядом предыдущих расчетов [7,11,12].

Методика оптических исследований

При исследовании спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в качестве источника возбуждения использовалась водородная лампа с непрерывным спектром излучения в области 200–400 nm. Отдельные длины волн возбуждающего света выделялись при помощи монохроматора МДР-2. Свет из образца попадал в монохроматор МДР-12. Регистрация спектра осуществлялась с помощью фотоумножителя ФЭУ-100.

Спектры возбуждения люминесценции нормировались при условии постоянного числа падающих на кристалл квантов света по спектру. Для этого использовался поправочный коэффициент. Его вычисляли с помощью измерения спектра возбуждения фотолюминесценции натрий-салицилата, который имеет постоянный квантовый выход в широком диапазоне спектра.

Охватываемый диапазон длин волн люминесценции составляет 200–700 nm. Исследуемые образцы помещались в азотный криостат. Это позволяет проводить

исследования в диапазоне температур 77–300 К. Температура образцов контролировалась с помощью медно-константановой термодпары. В качестве образцов использовались свежие сколы кристалла Tl_4CdI_6 толщиной $d \leq 1.5$ mm. Условия синтеза и структурные параметры исследуемого соединения представлены в работах [6,9].

Результаты и их обсуждение

Для того чтобы выявить разницу между экспериментальными [9] и равновесными теоретическими параметрами решетки, использована процедура оптимизации структуры, которая заключается в нахождении минимума полной энергии в зависимости от объема элементарной ячейки кристалла. В табл. 1, 2 приведены экспериментальные и рассчитанные значения равновесных параметров элементарной ячейки кристалла Tl_4CdI_6 . Для определения координат атомов была найдена такая конфигурация координат, при которой полная энергия ячейки минимальна.

После определения самосогласованного потенциала для получения зонно-энергетических диаграмм значения энергий определены в точках $Z(0, 0, 0.5)$, $A(0.5, 0.5, 0.5)$, $M(0.5, 0.5, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $R(0, 0.5, 0.5)$, $X(0, 0.5, 0)$. Анализ показывает, что наименьшая ширина запрещенной зоны наблюдается в центре зоны Бриллюэна (точка Γ). Это значит, что кристалл характеризуется прямой запрещенной зоной. Сравнивая теоретические

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения структурных параметров кристалла Tl_4CdI_6

Параметры	Эксперимент [9]	Эксперимент [20]	Теория
$a, \text{Å}$	9.231	9.222(4)	9.225
$b, \text{Å}$	9.231	9.222(4)	9.225
$c, \text{Å}$	9.592	9.603(4)	9.597
$V, \text{Å}^3$	817.35	816.7	816.711

Таблица 2. Теоретические относительные координаты атомов в элементарной ячейке кристалла Tl_4CdI_6

Атом	№	x/a	y/b	z/c
Cd	1	0.0	0.0	0.0
Tl	1	-0.02197	-0.02197	0.0
Tl	2	0.02197	0.02197	0.0
Tl	3	0.02197	-0.02197	0.0
Tl	4	-0.02197	0.02197	0.0
I	1	0.0	0.0	0.00504
I	2	0.0	0.0	-0.00504
I	3	0.01119	-0.00799	0.0
I	4	0.01119	0.00799	0.0
I	5	0.00799	0.01119	0.0
I	6	0.00799	-0.01119	0.0

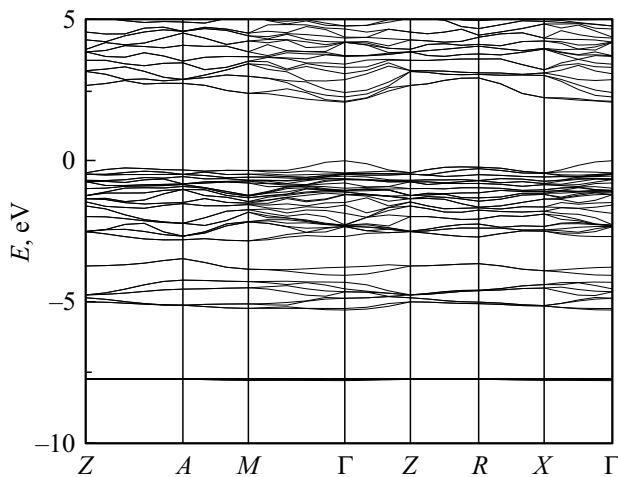


Рис. 1. Зонно-энергетическая диаграмма кристалла Tl_4CdI_6 .

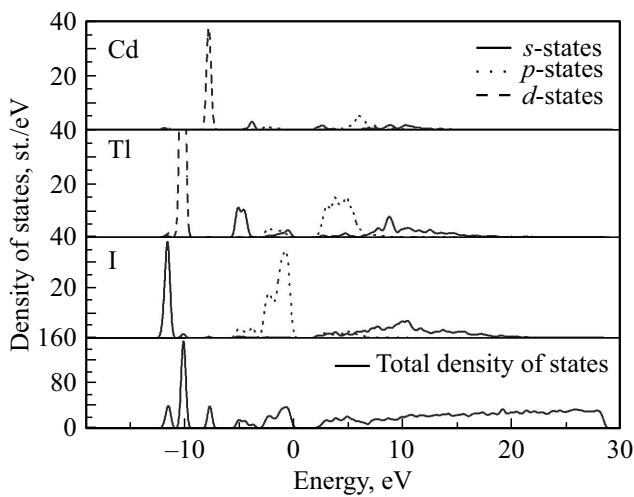


Рис. 2. Плотность состояний кристалла Tl_4CdI_6 .

результаты с литературными экспериментальными данными [5,6], видим, что расчеты в приближениях GGA PBE для кристалла занижают ширину запрещенной зоны.

На рис. 1 приведена полная зонная энергетическая диаграмма кристалла Tl_4CdI_6 вдоль высокосимметричных линий тетрагональной зоны Бриллюэна. Здесь энергия отсчитывается от уровня Ферми.

Анализ парциальных вкладов отдельных уровней в функцию полной плотности состояний (рис. 2) и парциальных вкладов отдельных зон в электронную плотность позволил определить генезис валентных зон и зоны проводимости кристалла Tl_4CdI_6 . Самые низкие зоны от -12 до -8 eV сформированы d -состояниями таллия ($5d-Tl$) и кадмия ($4d-Cd$) и s -состояниями йода ($5s-I$). Формирование следующих зон, от -8 до -3 eV, обязано вкладом $6s$ -состояний Tl, $5s$ -состояний Cd и $5p$ -состояний I. Вершина валентного комплекса является практически галогенной ($5p$ -) с примесью $6s$ - и

$6p$ -состояний Tl. Но дно зоны проводимости в основном сформировано из $7p$ -состояний Tl с $6s$ -состояниями Cd и $6s$ -, $6p$ -состояниями I.

Учитывая правила отбора, результаты расчетов зонно-энергетических спектров и плотности состояний, можем предположить, что наименьшую запрещенную щель формируют прямые $s-p$ -переходы. Следует отметить, что экспериментальное значение ширины запрещенной зоны кристалла Tl_4CdI_6 составляет 2.83 eV [5], что близко к значению E_g для β -TlI (2.84 eV [21]). Учитывая вышеприведенную аргументацию, не исключено, что прямозонный переход (локализованный в точке Γ зоны Бриллюэна) может быть сформирован Tl.

В работе [5] проведены расчеты зонно-энергетического спектра с использованием функционала локальной плотности (LDA). Отличие полученных нами результатов заключается в использовании функционала GGA PBE, с помощью которого был установлен генезис валентной зоны и зоны проводимости в более широком диапазоне энергий (от -6 до $+6$ eV в [5], от -20 до 30 eV в настоящей работе). Ширина запрещенной зоны E_g в работе [5] составляла ≈ 1.5 eV (в наших расчетах 2.1 eV без использования оператора „scissor“). Это позволяет предположить, что функционал GGA PBE более точно описывает зонно-энергетическую структуру объемного монокристаллического образца Tl_4CdI_6 .

Исследование энергетических состояний кристалла Tl_4CdI_6 с использованием функционала GGA PBE было проведено в работах [7,12]. Ширина запрещенной зоны E_g в работе [7] составляла ≈ 2.04 eV ($E_g \approx 2.043$ eV в [12]). Рассчитанное нами значение E_g несколько лучше соответствует экспериментальным данным ($E_g = 2.83$ eV [5]) несколько лучше. Диапазон энергий, для которых была рассчитана плотность состояний в [7], составлял от -6 до 5 eV.

Эффективная масса вводится для учета воздействия на электрон (дырку) периодического поля ионов кристаллической решетки. Электрон под действием внешней силы в периодическом поле кристалла движется в среднем так же, как двигался бы свободный электрон с эффективной массой. Приписав электрону такую массу, можем рассматривать его как свободный. Эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной, а также быть как намного больше, так и намного меньше массы свободного электрона. Это обусловлено влиянием внутреннего поля кристалла. В случае, если оно помогает действию внешней силы, эффективная масса меньше массы покоя свободного электрона, а когда противодействует — больше. Эффективная масса электрона (дырки) может быть выражена [22] следующим уравнением:

$$\frac{1}{m_{n,p}^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2},$$

где h — постоянная Планка, E — энергия, $m_{n,p}^*$ — электронная/дырочная эффективная масса, соответствующая точке Γ зоны проводимости/валентной зоны

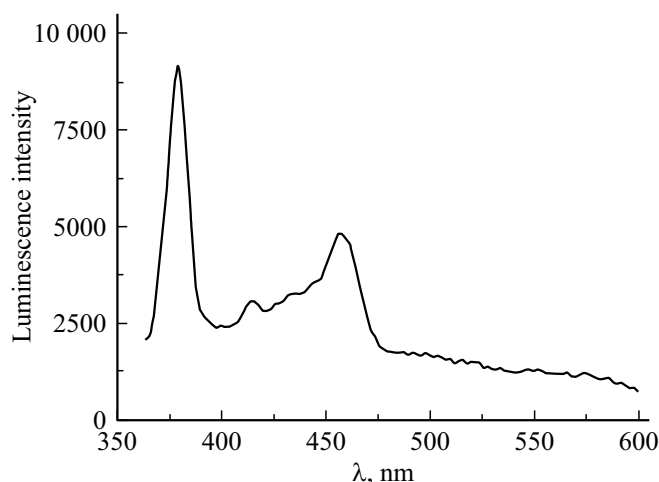


Рис. 3. Спектры ФЛ кристалла Tl_4CdI_6 , $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm.

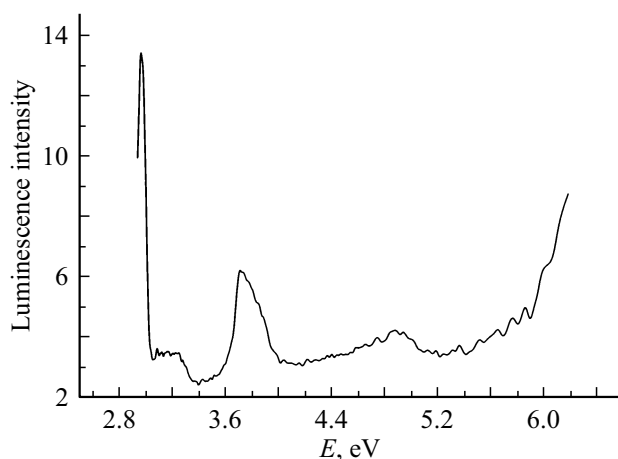


Рис. 4. Спектры возбуждения кристалла Tl_4CdI_6 для $\lambda_{\text{em}} = 460$ nm, $T = 77$ K.

(рис. 1). С использованием теоретически рассчитанной зонно-энергетической диаграммы кристалла Tl_4CdI_6 были определены эффективные массы дырки: $0.16m_e$ ($0.44m_e$ [5]), и электрона: $0.14m_e$ ($0.30m_e$ [5]).

Исследования спектров ФЛ [5] и РЛ [9] показали определенное согласие полученных результатов (в обеих работах было обнаружено наличие полосы 2.4 eV, которую связывали с фазовой примесью ТП) для объемных образцов. Однако ни в одной из указанных работ не были исследованы спектры возбуждения кристалла Tl_4CdI_6 , а исследование спектров ФЛ и РЛ было проведено в достаточно узком спектральном диапазоне (380–620 nm).

С целью выявления основных оптических переходов и идентификации полос нами исследованы спектры ФЛ (рис. 3) и спектры возбуждения для полос $\lambda = 460$, 416 nm (рис. 4) в спектральном диапазоне 200–700 nm. Точные выводы о природе люминесцентных полос в исследуемом образце сделать трудно хотя бы потому, что в литературе нет достаточных сведений о спектрах экситонных и фононных возбуждений. На рис. 3

приведены спектры ФЛ для кристалла Tl_4CdI_6 . Нами идентифицировано три полосы: $\lambda = 379.3$ (3.26 eV), 415.4 (2.98 eV) и 457.4 (2.71 eV) nm. Учитывая сведения о спектрах люминесценции, представленных в работах [5,9], и результаты наших исследований, можно предположить наличие некоторых общих механизмов формирования спектров ФЛ.

Чтобы проверить выдвинутые предположения и объяснить реальную природу полос свечения, мы сравниваем спектры возбуждения ФЛ с плотностью состояний (рис. 5) [23]. На энергетической шкале расчетная позиция зоны проводимости выравнивается с экспериментальными спектрами (оператор „scissor“ $\Delta E = 0.73$ eV).

Природу всех полос в спектрах возбуждения можно объяснить, используя часть плотности состояний таллия, кадмия и йода. Как видим, никаких полос возбуждения не было обнаружено в запрещенной зоне. Это позволяет предположить, что никаких дефектных образований в кристалле Tl_4CdI_6 не наблюдается. Из рис. 4 видим, что полосы (3.71, 4.94 eV) спектров возбуждения в основном формируются $p-s$ -переходами в ТП-компоненте. Предполагается, что полоса 2.96 eV возникает за счет свечения в соединения CdI_6 , она может соответствовать переходу $s-p$. Итак, полоса ФЛ $\lambda = 460$ и 416 nm вызвана внутренними переходами в ТП-компоненте и в соединения CdI_6 . Таким образом, гипотеза об избытке атомов таллия, выдвинутая в работах [5,9], в общем правомерна. Это может быть связано с особенностями кристаллической структуры и технологическими условиями получения наших кристаллов.

Высокоэнергетическая полоса ($\lambda = 379.3$ nm (3.26 eV)) в [5,9] не была обнаружена. Однако по аналогии с полосой 3.0 eV [5] мы можем предположить, что данная полоса 3.26 eV также отвечает температурному смещению края поглощения, как и полоса 3.0 eV, но в различном кристаллографическом направлении. Данное предположение мы высказываем, основываясь

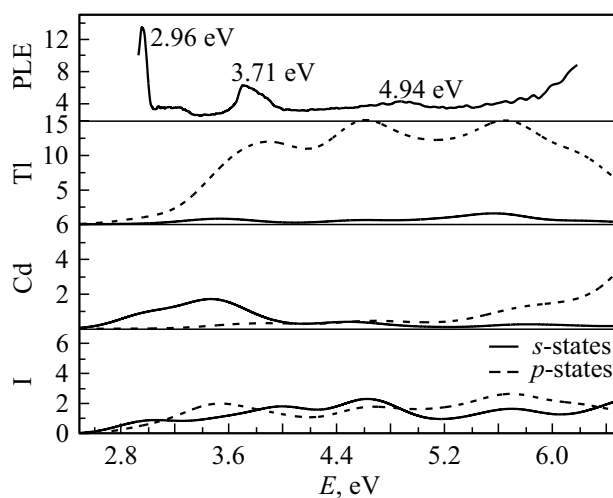


Рис. 5. Плотность состояний сопоставлена со спектрами возбуждения кристалла Tl_4CdI_6 .

на результатах, приведенных в работе [12]. В этой статье авторы утверждают, что разность значений E_g вдоль и перпендикулярно c -оси составляет ~ 0.1 eV. Но окончательное утверждение о природе полосы 3.26 eV в настоящее время невозможно, ее интерпретация должна стать предметом дальнейших исследований.

Выводы

Из расчетов зонно-энергетических диаграмм установлено, что наименьшая ширина запрещенной зоны локализована в центре зоны Бриллюэна (точка Γ). Это значит, что кристалл характеризуется прямой запрещенной зоной. Анализ парциальных вкладов отдельных орбиталей в функцию полной плотности состояний и парциальных вкладов отдельных зон в электронную плотность позволил определить генезис валентной зоны и зоны проводимости кристалла Tl_4CdI_6 . Учитывая правила отбора, результаты расчетов зонно-энергетических спектров и плотности состояний, было выдвинуто предположение, что наименьшую запрещенную щель формируют прямые $s-p$ -переходы. Приведены результаты исследований спектров ФЛ для кристалла Tl_4CdI_6 при низких температурах (90 K). Обнаружены три полосы свечения: $\lambda = 379.3$ (3.26 eV), 415.4 (2.98 eV) и 457.4 (2.71 eV) nm. Спектры возбуждения прикраевых полос (415.4 (2.98 eV) и 457.4 (2.71 eV) nm) расположены аналогично и объясняются, используя часть плотности состояний таллия, кадмия и йода. Обнаружено, что полосы (3.71, 4.94 eV) спектров возбуждения в основном формируются $p-s$ -переходами в Tl-компоненте. Предполагается, что полоса 2.96 eV возникает за счет свечения в соединении CdI_6 , она может соответствовать $s-p$ -переходу. Итак, полосы в спектрах ФЛ $\lambda = 457.4$, 415.4 nm могут быть вызваны внутренними переходами в Tl-компоненте и в соединения CdI_6 .

Список литературы

- [1] Kanatzidis M.G., Androulakis I., Johnses S., Peter S.C. Patent US 8,519,347 B2, 2013.
- [2] Kalyagin D.S., Ermolenko Y.E., Vlasov Y.G. // Russian J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 12. P. 2172. doi 10.1134/S1070427208120264
- [3] Kahler D., Singh N.B., Knuteson, Wagner B., Berghmans A., McLaughlin S., King M., Schwartz K., Suhre D., Gotlieb M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2011. V. 652. N 1. P. 183–185. doi 10.1016/j.nima.2010.09.057
- [4] Badikov D.V., Badikov V.V., Kuz'micheva G.M., Panyutin V.L., Rybakov V.B., Chizhikov V.I., Shevyrdyaeva G.S., Shcherbakova E.S. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. N 3. P. 314. doi 10.1023/B:INMA.0000020535.59699.ff
- [5] Wang S., Liu Z., Peters J.A., Sebastian M., Nguyen S.L., Malliakas C.D., Stoumpos C.C., Im J., Freeman A.J., Wesels B.W., Kanatzidis M.G. // Cryst. Growth & Design. 2014. V. 14. N 5. P. 2401. doi 10.1021/cg5001446
- [6] Franiv A.V., Kushnir O.S., Girnyk I.S., Franiv V.A., Kityk I.V., Piasecki M., Plucinski K.J. // Ukr. J. Phys. Opt. 2013. V. 14. N 1. P. 6. doi 10.3116/16091833/14/1/6/2013
- [7] Franiv V., Bovgyra O., Kushnir O., Franiv A., Plucinski K.J. // Opt. Appl. 2014. V. XLIV. N 2. P. 317. doi 10.5277/oa140212
- [8] Avdienko K.I., Badikov D.V., Badikov V.V., Chizhikov V.I., Panyutin V.L., Shevyrdyaeva G.S., Scherbakov S.I., Scherbakova E.S. // Opt. Mater. 2003. V. 23. N 3–4. P. 569. doi 10.1016/S0925-3467(03)00023-5
- [9] Solovyov M., Kashuba A., Franiv V., Franiv A., Futey O. // IEEE Int. Young Sci. Forum on Appl. Phys. Engineer. YSF-2017. 2017. P. 195. doi 10.1109/YSF.2017.8126617
- [10] Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Piasecki M., Kityk I.V., Lakshminarayana G., Luzhnyi I., Fochuk P.M., Fedorchuk A.O., Levkovets S.I., Yurchenko O.M., Piskach L.V. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 187. P. 156. doi 10.1016/j.matchemphys.2016.11.061
- [11] Piasecki M., Brik M.G., Kityk I.V. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 163. P. 562. doi 10.1016/j.matchemphys.2015.08.014
- [12] Piasecki M., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O., Kushnir O.S., Franiv V.A., Franiv A.V., Myronchuk G., Plucinski K.J. // J. Mater. Science: Mater. Electron. 2013. V. 24. N 4. P. 1187. doi 10.1007/s10854-012-0903-6
- [13] Nagase H., Furukawa Y., Nakamura D. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. N 11. P. 3329. doi 10.1246/bcsj.63.3329
- [14] Nair S.M., Yahya A.I., Rafiuddin A.A. // Sol. St. Ion. 1996. V. 86–88. P. 137. doi 10.1016/0167-2738(96)00109-9
- [15] Nawaz M.S., Rafiuddin A.A. // Ionics. 2007. V. 13. N 1. P. 35. doi 10.1007/s11581-007-0069-z
- [16] Ammlung R.L., Shriver D.F., Kamimoto M., Whitmore D.H. // J. Sol. St. Chem. 1977. V. 21. N 3. P. 185. doi 10.1016/0022-4596(77)90195-5
- [17] Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7892. doi 10.1103/PhysRevB.41.7892
- [18] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [19] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. N 4. P. A1133. doi 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [20] Bec H.P., Milius W. // Z. anorg. allg. Chem. 1988. V. 562. P. 105. doi 10.1002/zaac.19885620113
- [21] Kashuba A.I., Piasecki M., Bovgyra O.V., Stadnyk V.Yo., Demchenko P., Fedorchuk A., Franiv A.V., Andriyevsky B. // Acta Phys. Polon. A. 2018. V. 133. N 1. P. 68. doi 10.12693/APhysPolA.133.68
- [22] Zhao Yinn, Yan Jinliang, Xu Chengyang // J. Semicond. 2015. V. 36. N 1. P. 0120031.
- [23] Thong Leng Lim, Nazarov M., Tiem Leong Yoon, Lay Chen Low, Ahmad Fauzi M.N. // Phys. Scr. 2014. V. 89. P. 095102. doi 10.1088/0031-8949/89/9/095102