

НЕЗВИЧАЙНА ТЕМПЕРАТУРНА ТРАНСФОРМАЦІЯ СПЕКТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ BiOCl:Tl

В.В. Бунда

Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права,

88015, Ужгород, вул. Заньковецької, 87-Б

Відділ вищої освіти управління освіти Закарпатської ОДА,

88008, Ужгород, пл. Народна, 4

Проведені дослідження оптичних і люмінесцентних властивостей шаруватих монокристалів оксохлорида вісмута, легованого іонами титану. Виявлено незвичайну температурну трансформацію спектрів випромінювальної рекомбінації. Побудовано енергетичну схему та запропоновано механізм оптичних переходів у вищезазначених монокристалах.

Взаємозв'язок між оптоелектронікою і матеріалознавством ґрунтується на взаємодоповнюваності та конструктивному розвитку обидвох розділів науки і техніки. З одного боку, успіхи в галузі запам'ятовування, перероблення та передавання інформації ставлять нові завдання перед матеріалознавцями по пошуку, синтезу та легуванню нових напівпровідникових монокристалів. З другого боку, успіхи матеріалознавців у галузі одержання багатокомпонентних монокристалів дозволили розробити як нові прилади, так і принципово нові наукові і практичні напрямки в оптоелектроніці [1-2].

Питання вивчення особливостей температурної поведінки спектрів фотолюмінесценції сильноанізотропних кристалів BiOCl:xTl присвячена дана робота. Досліджувані монокристали належать до фамілії матлокіту (структурний тип PbFCl ; просторова група $R\frac{4}{n}mm$; міжнародна класифікаційна підгрупа EO_1). Вони характеризуються чіткою шаруватою будовою та суперпозицією декількох типів хімічного зв'язку - іонного, іонно-ковалентного та

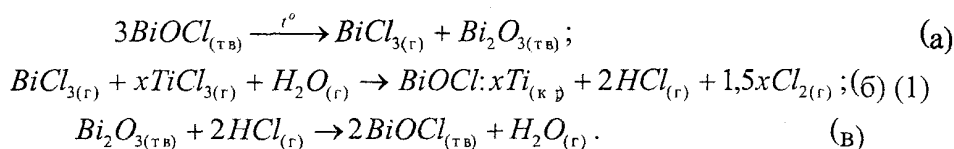
вандерваальсового. Насьогодні цей клас матеріалів недостатньо вивчений, однак результати наших попередніх досліджень показали, що сполуки BiOHal та BiOHal:xAct ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Act} = 3d-, 4f\text{-}$ елемент) мають ряд цікавих оптичних властивостей [3-7]. Крім цього, монокристали тетрагональних оксигалогенідів вісмута і лантаноїдів знайшли практичне застосування в якості деяких активних функціональних елементів кріофотоелектроніки - аналізаторів лінійно-поляризованого випромінювання [8], перетворюючих пристроїв (конверторів) [9-10], рентгено- та катодоліумінофорів [11-12], безсрібних реєструючих середовищ [13].

Одержання монокристалів та методика експерименту

Монокристали BiOCl:xTl одержували методом хімічних газотранспортних реакцій (ХТР). Вихідний продукт BiOCl синтезували гідролізом трихлорида вісмута в температурному інтервалі $150\div 250^\circ\text{C}$. Осушений та диспергований оксохлорид вісмута герметизували у кварцеві ампули, попередньо додаючи

необхідну кількість легуючої домішки (осушений $TiCl_4$) та транспортного агента (водяна пара H_2O). Вирощування кристалів здійснювали у двозонній електронагрівальній печі, створюючи градієнти температур порядку 50 - 75^oC.

Температури зон активації та кристалізації коливались в інтервалі 750 - 600^oC. Кристали $BiOCl:xTi$ ростуть в процесі протікання зацикленого ряду хімічних реакцій:



На першому етапі у високотемпературній зоні відбувається дисоціація оксихлориду вісмута відповідно на оксид та трихлорид (реакція 1а). Реакція (1б) є транспортною. Під дією градієнту температур виникає необхідний градієнт парціальних тисків, що приводить до конвекційного переміщення газоподібних компонентів із зони активації в зону кристалізації, де, власне, і росте монокристал. Крім власне монокристалу, продуктом реакції (1б) є газоподібний HCl , котрий, повертаючись у зону активації, переводить залишки оксиду вісмута в оксихлорид (реакція 1в). Система реакцій (1а-1в) є циклічно-замкнутою і здійснюється до повного перенесення полікристалічного оксихлориду в монокристал $BiOCl : xTi$.

Одержані монокристали є досконалими, оптично-однорідними і мають вигляд тетрагональних пластин розмірами 10x10x2 мм³. Найкраще розвинутими є грані (001). Монокристали $BiOCl : xTi$ кристалізуються в тетрагональній сингонії фамілії матлокіту $PbFCl$ (ц.г. $P \frac{4}{n} mm - D_{4h}^7$). Дешифрування дифрактограм, отриманих методом порошку на рентгенівському дифрактометрі "Дрон-2М", дало можливість визначити параметри ґратки. Із введенням іонів титану до матриці $BiOCl$ значення останніх змінюються

досить слабо. Так, наприклад, зміна періоду $a'(\Delta a)$ в процентному відношенні не перевищує 0,6 - 0,8 %, а Δc змінюється в межах 0,3 - 0,5 %. Розрахунок параметру тетрагональності c/a показав, що це відношення дещо зменшується для легованого монокристалу, що свідчить про деяке розширення елементарної комірки в напрямку $[hk0]$.

Система реєстрації спектрів фотолюмінесценції включала дифракційний монохроматор МДР-6, балансний підсилювач типу УПИ-2М та фотоелектронні помножувачі типу ФЭУ-28 та ФЭУ-106, криві спектрального розподілу котрих були приведені до енергії випромінювання фотонів джерела, близького по спектральному розподілу до абсолютно чорного тіла (еталонна спектральна лампа СИ-200У; струм накалювання ~22А; коефіцієнт сірості 0,98). Фотолюмінесценцію збуджували імпульсним лазером типу ЛГИ-21 (ультрафіолетове випромінювання: $\lambda \approx 337 \div 337,15$ нм) в комплексі із світлофільтрами УФС-2 та УФС-6. Опорний сигнал від блоку живлення лазера ЛГИ-21, що працював у квазінеперервному режимі (частота послідовності імпульсів $\nu \approx 100$ Гц), подавався на вхід синхронного детектування УПИ-2М. Нормування спектрів, їх аналіз та розділення контурів здійснювали із використанням сервісних ліцензійних

програм типу “Microcal Origin 5,0” та “Spectrum”.

Вимірювання кінетичних кривих релаксації люмінесценції здійснювали за допомогою запам'ятовуючого осцилографа С8-13. Всі дослідження проводили в інтервалі температур 77,4-300 К із використанням кріостату типу УТРЕКС.

Експериментальні результати

Спектри люмінесценції монокристалів $\text{BiOCl} : \text{Ti}$ приведені на рис.1. Вони характеризуються досить несподіваною особливістю, а саме: зміна температури кристалу $\text{BiOCl} : x\text{Ti}$ від 77,4К, при якій спостерігається надзвичайно інтенсивне зелено-блакитне свічення (квантовий вихід переважає значення 0,6; крива 1) до 98К (крива 2) приводить до корінної перебудови спектру випромінювання. Так, інтенсивність основної широкої зелено-блакитної смуги люмінесценції при $h\nu \approx 2,43 \text{ eV}$ зменшується майже в 20 разів (від 100 до 5 відн. од.), а смуга свічення з максимумом при $h\nu \approx 1,75 \text{ eV}$ зростає по інтенсивності в п'ять разів (з 20 до 100 відн. од.; крива 2).

Крім цього, підвищення температури кристалу відносно температури кипіння рідкого азоту на 10-12К приводить до появи у спектрі випромінювання дуже інтенсивної ($I \approx 78$ відн.од. при $T=98\text{K}$) смуги випромінювання з максимумом при $h\nu=1,98 \text{ eV}$. Суттєво зауважити, що при $T=77,4\text{K}$ останню неможливо виділити на фоні потужної зелено-блакитної смуги (крива 1 на рис.1).

Лінія рекомбінаційного свічення з максимумом при $h\nu=2,20 \text{ eV}$, котра характерна для чистих (спеціально нелегованих) кристалів BiOCl , при $T=77,4 \text{ K}$ проявляється надзвичайно слабо на фоні широкої та надзвичайно інтенсивної смуги домішкової люмінесценції іонів титану з максимумом при $h\nu=2,43 \text{ eV}$. Однак вже при температурах 87-91 К ця лінія рекомбінаційного випромінювання

чітко виділяється в спектрі (крива 2 на рис.1).

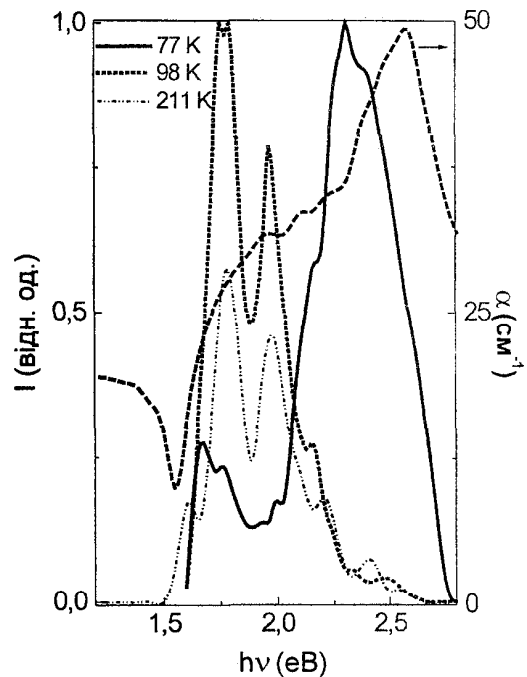


Рис.1. Спектри люмінесценції та оптичного поглинання монокристалів $\text{BiOCl} : \text{Ti}$ при різних температурах.

Спектр оптичного поглинання кристалу $\text{BiOCl} : x\text{Ti}$ в області прозорості при $T=77,4 \text{ K}$ також приведено на рис.1 (крива 4). Як бачимо, максимум спектру фотолюмінесценції при $h\nu=2,43 \text{ eV}$ добре корелює із максимумом оптичного поглинання при $h\nu=2,56 \text{ eV}$. При цьому величина стоксового зсуву складає величину $\sim 0,13 \text{ eV}$. Суттєво відзначити, що смуга домішкового поглинання є досить широкою, має складну структуру і охоплює інтервал $2,30 \div 2,80 \text{ eV}$ (крива 4 на рис.1).

Аналіз спектрів фотолюмінесценції та оптичного поглинання в області прозорості кристалів $\text{BiOCl} : \text{Ti}$ приведено в таблиці 1.

Криві температурного гасіння основних смуг фотолюмінесценції кристалів $\text{BiOCl} : \text{Ti}$ приведено на рис.2

(крива 1- $h\nu=1,63\text{eV}$; 2- $h\nu=1,75\text{eV}$; 3- $h\nu=1,98\text{eV}$; 4- $h\nu=2,43\text{eV}$).

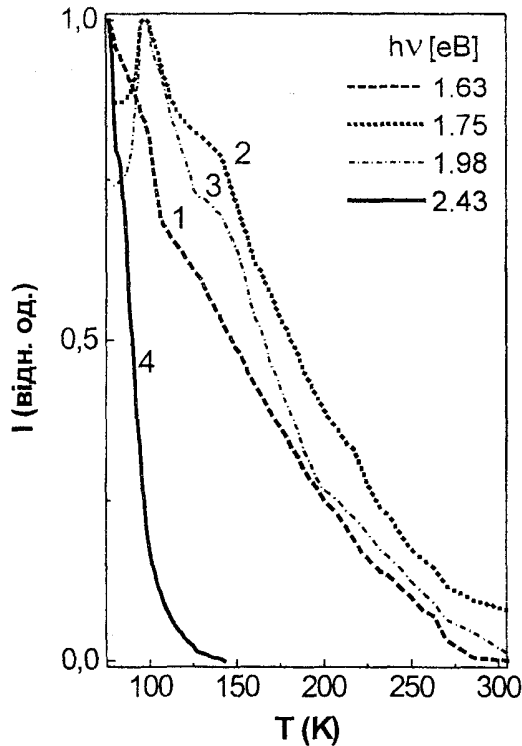


Рис.2. Криві температурного гасіння основних смуг спектру люмінесценції кристалів BiOCl:Ti : 1- $h\nu = 1.63\text{ eV}$; 2- $h\nu = 1.75\text{ eV}$; 3 - $h\nu = 1.98\text{ eV}$; 4 - $h\nu = 2.43\text{ eV}$.

На основі результатів оптичних і люмінесцентних досліджень й теоретико-групових розрахунків нами побудовано модель зонної енергетичної діаграми кристалів BiOCl:xTi , котру зображено на рис.3.

Обговорення результатів та висновки

Основним станом $3d^1$ -електронної конфігурації іонів Ti^{3+} (локальна симетрія C_{4v}) є чотирьохкратно вироджений по орбітальному моменту 2D - терм [14], котрий під дією кристалічного поля лігандів у монокристалі BiOCl:xTi

розщеплюється на чотири компоненти- $E_{r_1}^{3d}, E_{r_2}^{3d}, E_{r_3}^{3d}, E_{r_4}^{3d}$.

Згідно оцінок роботи авторів М.А.Іванова та Ю.Г.Погорелова [15], при співвідношенні концентрацій активатора $c_0/c < 1$ можлива перебудова енергетичного спектру, і локалізовані рівні активатора повинні розвиватися в домішкові зони або міні-зони. Тут c - концентрація іонів легуючої домішки в кристалі; $c_0 = \sqrt[3]{V/a_0^3}$, де V - об'єм елементарної комірки кристалу; a_0 - іонний радіус домішки. Так, для іонів Ti^{3+} в матриці BiOCl величини складають значення $a_0 \approx 1,32\text{ \AA}$; $c_0 = 2,75\%$ атомних %. Таким чином, цілком вірогідно, що у нашому випадку ($c \sim 3,5\%$ ат.%) має місце утворення домішкових міні-зон.

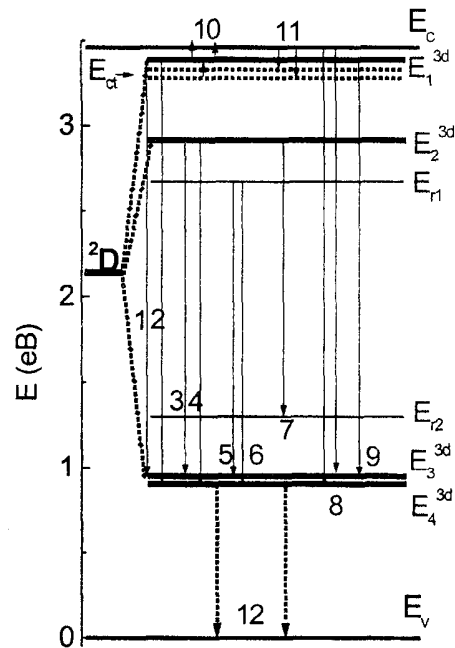


Рис.3. Енергетична діаграма і схеми оптичних переходів в монокристалах BiOCl:Ti .

Ширина та надзвичайно інтенсивна смуга люмінесценції з максимумом при $h\nu=2,43\text{eV}$ при температурі $T=77,4\text{K}$ формується за рахунок міждомішкової випромінювальної рекомбінації типу $E_{r_1}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ (перехід 1 на рис.3; табл.1). $E_{r_1}^*$ міні-зона донорного типу знаходиться

безпосередньо біля дна зони провідності E_c і, можливо, частково перекривається з останньою. Надзвичайно висока потужність випромінювання цієї смуги фотолюмінесценції при температурі $T=77,4\text{K}$ пояснюється тим, що нерівноважні електрони зони провідності, генеровані зовнішнім лазерним збудженням, безпосередньо попадають на рекомбінаційно активну $E_{r_1}^*$ - міні-зону без жодних втрат, оскільки між E_c^- та $E_{r_1}^*$ - зонами практично відсутні рівні прилипання, захоплення або гасіння. Таким чином, домішкова $E_{r_1}^*$ - зона є сильно нерівноважно заселеною по відношенню до акцепторних $E_{r_5}^*$ та $E_{r_6}^*$ - зон.

Підвищення температури до 98K приводить до того, що мають місце інтенсивна іонізація $E_{r_1}^*$ -зони (переходи типу 9 на рис.3) та захоплення вільних електронів із останньої на глибокі пастки E_{c1} і центри прилипання E_l (переходи типу 10 на рис.3). Ці процеси приводять до сильного температурного гасіння інтенсивної смуги люмінесценції із максимумом при $h\nu=2,43\text{eV}$. Характерний злом в ході кривої температурного гасіння (КТГ) вищевказаної смуги при температурі $T\approx 81\text{K}$ (криві 4,7 на рис.2) свідчать про те, що T- гасіння фотолюмінесценції відбувається у два етапи: 1) в температурному інтервалі $77\text{K}\leq T\leq 81\text{K}$ інтенсивність люмінесценції зменшується за рахунок захоплення на глибокі пастки E_{c1} (переходи типу 9 на рис.3); 2) в діапазоні температур $T>81\text{K}$ T- гасіння вище вказаної смуги ФЛ обумовлено сильною іонізацією домішкової донорної міні-зони $E_{r_1}^*$ (переходи $E_{r_1}^* \rightarrow E_c$) і захопленням вільних електронів на глибокі рівні прилипання E_l (перехід 9).

На користь такого механізму T- гасіння ФЛ свідчить характер поведінки КТГ смуг ФЛ в довгохвильовій області спектру з максимумами при $h\nu=1,75\text{eV}$ та

$h\nu=1,98\text{eV}$. При температурі $T\sim 98\text{K}$ в ході КТГ вказаних вище смуг випромінювання спостерігається максимум. Він може бути пов'язаний тільки з появою у зоні провідності додаткової концентрації нерівноважних носіїв заряду, тобто із частковою іонізацією найближчої до зони провідності донорної міні-зони $E_{r_1}^*$.

Таким чином, зміна температури кристалу $\text{BiOCl}:\text{xTi}$ від $77,4\text{K}$ до 98K приводить до "перемикання" каналів випромінювальної рекомбінації: замість зелено-блакитної смуги випромінювання ($T=77,4\text{K}$) з'являється інтенсивне червоно-оранжеве свічення. Смуги ФЛ при $h\nu=1,75\text{eV}$ та $h\nu=1,98\text{eV}$ формуються за рахунок донорно-акцепторної рекомбінації типу $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ і $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ відповідно (рис.3 і табл.1). Їх ефективне T-гасіння починається при температурі $T\sim 105\text{K}$ і також має складний характер (відбувається у два етапи; криві 2,3 на рис.2). Спочатку має місце захоплення електронів E_c^- зони на пастки E_{c1} (температурний інтервал $98\text{K}\leq T\leq 132\text{K}$). Потім (при $T>132\text{K}$) вільні носії зони провідності захоплюються на глибокі рівні прилипання E_l (переходи 11 на рис.3).

Важливо відзначити, що $E_{r_2}^*$ - міні зона, також є нерівноважно заселеною по відношенню до акцепторних домішкових смуг $E_{r_5}^*, E_{r_6}^*$. На користь цього твердження свідчать температурні дослідження кінетики фотолюмінесценції.

Крім міждомішкових переходів в спектрах випромінювання кристалів $\text{BiOCl}:\text{xTi}$ спостерігаються смуги перенесення заряду типу катіон (Bi^{3+}) \rightarrow катіон (Ti^{3+}) (смуга випромінювання із максимумом при $h\nu=2,60\text{eV}$; перехід 8 на Рис.3; табл.1). В ІЧ- області спектру при $h\nu=0,9\text{eV}$ та $0,95\text{eV}$ повинні б спостерігатися інтенсивні лінії поглинання і фотолюмінесценції, пов'язані із перенесенням заряду згідно схеми

катіон(Ti^{3+}) \rightarrow аніон(Cl^-) (переходи типу 12 на рис.3). Як було сказано вище, детальний аналіз характеристик спектрів

ФЛ кристалу $BiOCl:xTi$ приведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Аналіз спектрів фотолюмінесценції і оптичного пропускання в області прозорості монокристалу $BiOCl:Ti$

Люмінесценція			Поглинання			Т (К)	Тип оптичного переходу
$h\nu$ (eV)	I_{max} (в.о.)	Δ (eV)	$h\nu$ (eV)	α (cm^{-1})	Δ (eV)		
1.687	0.44	0.134				77.4	(5') $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ ДАР
1.752	0.12	0.107				-"	(5) $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ ДАР
1.940	0.14	0.030	1.956	39	0.025	-"	(3) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ МД ДАР
2.000	0.17	0.026				-"	(4) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ МД ДАР
2.129	0.36	0.143	2.112	42	0.035	-"	
2.276	0.45	0.124	2.246	44.1	0.050	-"	
2.428	0.68	0.220	2.386	8	0.160	-"	(1) $E_{r_1}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ МД ДАР
2.629	0.20	0.130	2.540	8.5	0.195	-"	(8) $E_c \rightarrow E_{r_6}^*$ СПЗ
			2.605	10.5	0.194	-"	
1.661	0.16	0.050				98	(5) $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ ДАР
1.759	0.81	0.102				-"	(5) $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ ДАР
1.786	0.49	0.060				-"	(5') $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ ДАР
1.967	0.55	0.137				-"	(4) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ МД ДАР
2.152	0.15	0.116				-"	
2.343	0.06	0.025				-"	
2.494	0.04	0.06				-"	(1) $E_{r_1}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ МД ДАР
1.597	0.13	0.064				211	(7) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_4}^*$ ДАР
1.786	0.45	0.143				-"	(5') $E_{r_3}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ ДАР
1.970	0.08	0.060				-"	(4) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ МД ДАР
1.982	0.17	0.140				-"	(4) $E_{r_2}^* \rightarrow E_{r_6}^*$ МД ДАР
2.190	0.13	0.125				-"	
2.402	0.08	0.040				-"	(1) $E_{r_1}^* \rightarrow E_{r_5}^*$ МД ДАР
2.542	0.02	0.050				-"	(8) $E_c \rightarrow E_{r_6}^*$ СПЗ

Примітка: МД ДАР - міждомішкова донорно-акцепторна рекомбінація; ДАР - донорно-акцепторна рекомбінація; СПЗ - смуга з перенесенням заряду. E^* - енергія домішкових рівнів Ti^{3+} ; E - енергії рівнів нелегованого $BiOCl$; E_c - зона провідності.

Слід відмітити, що іони титану характеризуються змінною валентністю і можуть змінювати ступінь окислення від 2^+ до 4^+ . Тому ми не виключаємо, що особливості температурної поведінки спектрів фотолюмінесценції кристалів $\text{BiOCl}:\text{xTi}$ можуть бути пов'язані також із термічною перезарядкою іонів титану згідно схеми $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ або $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Природньо, що зміна $3d^n$ - конфігурації іонів титану із $3d^2(\text{Ti}^{2+})$ до $3d^0(\text{Ti}^{4+})$ може привести до суттєвого перегрупування компонентів термів і, відповідно, до зміни спектрів випромінювання.

1. В.Г. Литовченко. Основы физики полупроводниковых слоистых систем. - Киев: Наукова думка, 1980. - 284 с.
2. М.С. Бродин, И.В. Блонский. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. - Киев: Наукова думка, 1986. - 256 с.
3. В.В. Бунда, М.В Штилица, В.Ю. Сливка, Физическая электроника. - Респ. межвед. науч.-техн. сб., Львов: изд-во Львов. ун-та. **в.31**, 43 (1995).
4. В.В. Бунда, В.Ю. Сливка, Тез. докл. Всес. школы - семин. "Физика и химия интеркал. и других квазидумерных систем", Харьков, 10 (1985).
5. В.В. Бунда, Оптические и люминесцентные свойства кристаллов оксигало-генидов тетрагональной сингонии, Автореф. дис-ции канд. ф.-м.н., Львов, (1986) 16 с.
6. В.В. Бунда, Укр. физ. журнал, **34**, 5, 1668 (1989).
7. В.В. Бунда, Физическая электроника, Респ. межвед. научн.-техн. сб., Львов: изд-во Львов. политех. ин-та., 129 (1989).
8. V. Bunda, S. Bunda, In "Book of Abstr. European Material Research Spring Meeting", Strasbourg (France), May 4-7, 129 (1993).
9. V. Bunda, S. Bunda, S. Mat'ash, In "Book of Abstr. of 13th General conf. of the Condensed Matter Divizion, March 29.- April 2, Regensburg (Germany), **17A**, 1359 (1993).
10. Патент США №4540599, опубл. 9.10.1985, №2, Бюлетень изобр., откp., 6 (1986).
11. А.М. Гурвич, Введение в химию кристаллофосфоров, Москва, Высшая школа, (1982) 376с.
12. О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др., Неорганические люминофоры, Л.: Химия, (1975) 286с.
13. Л.П. Еремин, Фотолиз галогенидов свинца и фотографические процессы, Томск, Изд-во Том. ун-та, (1989) 192с.
14. Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов, Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах, М., Наука, (1976) 266 с.
15. А. Иванов, Ю.Г. Погорелов, ЖЭТФ, **6**, 72, 2198 (1977).

UNUSUAL TEMPERATURE TRANSFORMATION OF THE LUMINESCENCE SPECTRA OF LAYERED BISMUTH OXYCHLORIDE SINGLECRYSTALS

V.V. Bunda

Uzhgorod State Institute of Information Sciences, Economics and Law, 88015, Uzhgorod,
Zankovetska Str., 87B.

In this study we describe a investigation of the optically and luminescence properties of Ti^{3+} in bismuth oxychloride single crystals. The luminescence spectra of the $\text{BiOCl}:\text{T}^{3+}$ single crystal characterised sufficiently unexpected peculiarity, exactly: the change of temperature from 77.4K(extraordinary intensive green-blue emission) to 98K(red-orange emission) lead to radical reversible transformation of spectrum. On the basis of results of optical and luminescence investigations we construct the diagram of electron band structure of $\text{BiOCl}:\text{Ti}^{3+}$ single crystal. The models of illuminated transitions are proposed.