

# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ РЕКОМБІНАЦІЇ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ СІМЕЙСТВА МАТЛОКІТУ

**В.В. Бунда, В.М. Сабадош, С.О. Бунда**

Закарпатський державний університет, 88015, Ужгород, вул.. Заньковецької, 87-Б

Досліджено люмінесцентні властивості шаруватих кристалів сімейства матлокіту PbFCl (тетрагональних оксигалогенідів вісмута, лантаноїдів та фторгалогенідів свинцю і барію). Встановлено значну асиметрію спектрів випромінювання. Запропоновано і побудовано відповідну модель. Показано, що значна асиметрія спектрів випромінювальної рекомбінації обумовлена проявом ефекту «гофрування» енергетичних зон.

Сполуки сімейства матлокіту (PbFCl) включають оксигалогеніди вісмуту і лантаноїдів (BiOX та LnOX), фтор- та гідрогалогеніди кальцію, барію, стронцію та свинцю (Ln – лантаноїд; X – галоген). Для них притаманна чітка шарувата будова, котра обумовлює значну анізотропію оптичних властивостей [1].

Люмінесцентні властивості сполук сімейства матлокіту при оптичному та неоптичному збудженні показали [2-4], що спектри рекомбінаційного (домішкового та власного) випромінювання мають ряд характерних особливостей. Одна з них полягає в тому, що спектри люмінесценції (смуги випромінювання) є сильно асиметричними. Так, в інтервалі менших енергій спостерігаються специфічні «хвости», які в 1,5-2 рази перевищують значення напівширин смуг, в той час як в короткохвильовому спектральному діапазоні (відносно максимумів смуг випромінювання) має місце крутий обрив [4].

Специфічні «хвости» (затяжки) в контурах смуг випромінювання можуть бути обумовлені декількома причинами: дрібними локалізованими станами, екситонами, багато фононними процесами, що призводять до добре відомого правила Урбаха для довгохвильового хвоста коефіцієнта поглинання. Однак навіть сумарний ефект вищеперерахованих механізмів та процесів не в змозі призвести до настільки значних деформацій контурів люмінесцентних смуг в монокристалах сімейства матлокіту.

Розглянемо процеси випромінювальної рекомбінації у власних напівпровідникових кристалах сімейства матлокіту в рамках моделі «взаємодіючих» шарів, котра є застосовною до сильно анізотропних шаруватих та ланцюжкових сполук [5].

Потужність спонтанного випромінювання для переходів «зона провідності» ( $E_c$ ) – «акцептор» ( $E_a$ ) ( $E_c \rightarrow E_a$  представимо у вигляді [6]:

$$W_{ca} = \hbar\omega \int_{E_c} \int_{E_v} g_c(E_c) \cdot g_a(E_a) \cdot A(E_c, E_a) f_c(E_c) [1 - f_a(E_a)] dE_c dE_a, \quad (1)$$

де  $g_c(E_c)$ ,  $g_a(E_a)$ ,  $f_c(E_c)$ ,  $f_a(E_a)$  - функції густин станів в зоні провідності та в акцепторній зоні відповідно і ймовірності їх заповнення (функції

розподілу частинок за енергіями);  $A(E_c, E_a)$  - ймовірність оптичного переходу;  $\hbar\omega$  - енергія фотона.

Розглянемо випадок слабо активованого (слабо легованого) кристала, в котрому густину акцепторних станів можна виразити  $\delta$ -функцією Дірака [6]:

$$g_a(E_a) = N_a \cdot \delta(E_a - E_a^0), \quad (2)$$

де  $E_a^0$  - енергія різкого акцепторного рівня;  $N_a$  - концентрація акцепторних станів.

$$W_{ca}(\hbar\omega) = \hbar\omega \cdot B \cdot N_a \cdot \int_{E_c} \int_{E_a} \frac{\delta(E_a - E_a^0)}{(\chi^2 + k^2)^4} \cdot f_c(E_c) [1 - f_a(E)] \cdot dE_c \cdot dE_a, \quad (3)$$

де  $B$  – константа;  $\chi = a_h^{-1}$ ;  $a_h$  - борівський радіус дірки;  $\kappa$  – хвильовий вектор електрона зони провідності.

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_{xy}^c} \cdot (k_x^2 + k_y^2) + 2 \cdot A_z^c [1 - \cos(k_z \cdot c_z)]. \quad (4)$$

Тут  $m_{xy}^c$  - ефективна маса носія заряду в площині шару;  $A_z^c$  - інтеграл енергії перекриття між шарами;  $c_z$  - відстань між шарами.

$$W_{ca}^{(xy)} = g_c^{(xy)}(E_c) \cdot B^{(xy)} \cdot N_a \cdot [1 - f_a(E_a^0)] \cdot \frac{f_c(E_a^{xy} + \hbar\omega) \cdot \hbar\omega}{\left[ \chi^2 + \frac{m_{xy}^c}{\hbar^2} (E_a^{xy} + \hbar\omega) \right]^4}, \quad (5)$$

де  $g_c^{(xy)}$  - стандартна густина станів при квадратичному (ізотропному) законі дисперсії ( $m_x^c = m_y^c = m_z^c$ ).

Як ми і сподівалися, спектральний розподіл рекомбінаційного випромінювання (5) з площини шару має стандартний вигляд та описується

$$W_{ca}^z = g_c^z(E_c) \cdot B^z \cdot N_a \cdot [1 - f_a(E_a^0)] \cdot \frac{f_c(E_a^z + \hbar\omega) \cdot \hbar\omega}{\left[ \chi^2 + \frac{1}{c_z^2} \cdot \arccos^2 \left( 1 - \frac{E_a^z + \hbar\omega}{2 \cdot A_z^c} \right) \right]^4}, \quad (6)$$

причому  $g_c^z(E_c) = const$  [4-6].

Модельні розрахунки проводили на основі співвідношень (5) та (6) із використання ліцензійного пакету прикладних програм MathCad 11.0 Pro.

Спектральний розподіл потужності рекомбінаційного випромінювання (5) і (6) наведений на рис.1. Форма смуги

Використаємо результати роботи А.П. Леванюка та В.В. Осипова [7], де приводиться вираз для ймовірності спонтанних випромінювальних переходів  $A(E_c, E_a)$ . Співвідношення (1) для потужності спонтанного випромінювання набуває вигляду

В рамках моделі «взаємодіючих» шарів [5] закон дисперсії  $E_c(\vec{k})$  в зоні провідності шаруватих кристалів сімейства матлокіту має вигляд:

В кристалографічному напрямку [001] (вздовж нормалі до шарів) потужність рекомбінаційного випромінювання

симетричною кривою відносно максимум, який досягається при  $\hbar\omega = E_a^0$ .

Для напрямів [100] або [010] (паралельно до шарів) потужність рекомбінаційного випромінювання

люмінесценції (6) є сильно деформованою (асиметричною). Вона характеризується різким спаданням в короткохвильовій ділянці спектру та наявністю суттєвого «хвоста» в діапазоні менших енергій. Із збільшенням температури максимум випромінювання посувається в довгохвильову ділянку, причому

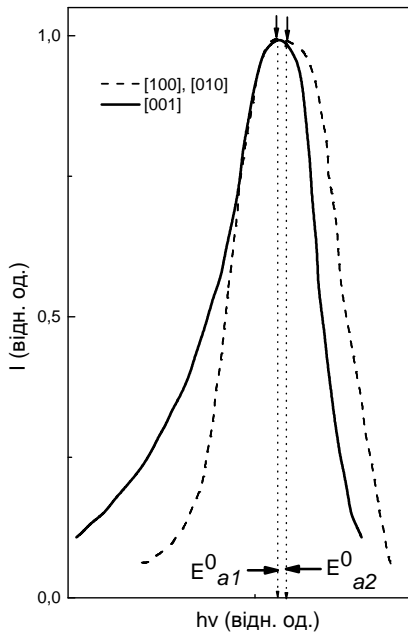


Рис.1. Модельні спектри люмінесценції шаруватих кристалів сімейства матлокіту із урахуванням анізотропії випромінювання

напівширина смуги збільшується за рахунок активізації електрон-фононної взаємодії, а інтенсивність випромінювання зменшується (має місце зовнішнє температурне гасіння). Власне сам максимум випромінювання втрачає різкість, а форма довгохвильового «хвоста» суттєвим чином залежить від значення інтегралу енергії  $A_z^c$  перекривання між шарами.

Згідно наведених вище модельних розрахунків виявлена нами особливість спектрів люмінесценції шаруватих монокристалів сімейства матлокіту обумовлена явищем гофрування зони провідності, що безпосередньо слідує як наслідок моделі «взаємодіючих» шарів [4-6].

В цьому випадку не існує єдиного значення хвильового вектора  $\vec{k}$ , оскільки

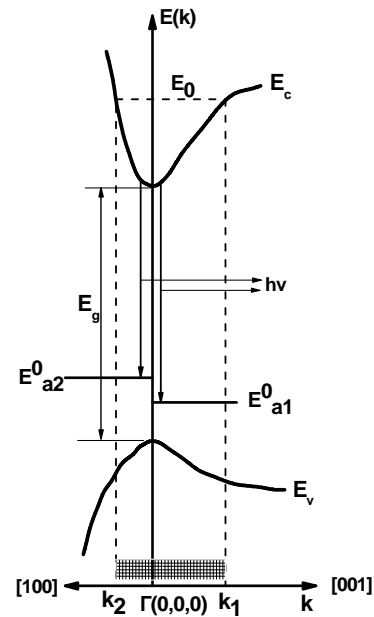


Рис.2. Модель зонної структури кристалів сімейства матлокіту із урахуванням ефекту гофрування енергетичних зон в центрі зони Бріллюєна

одному й тому ж значенню енергії  $E_0$  відповідають як мінімум два різні значення  $\vec{k}$  (рис. 2). Поріг наростання випромінювання пов'язаний з цілим діапазоном  $k_2 < k < k_1$  значень хвильового вектора. За аналогією до результатів роботи [8] варто припустити, що при гранично низьких температурах різниця заповнення  $f_a - f_c$  поза межами вказаного вище інтервалу набуває наступних значень:

$$f_a - f_c = \begin{cases} 0 & n p u \quad |k| < k_2, \\ 1 & n p u \quad |k| > k_1 \end{cases} \quad (7)$$

А всередині цього інтервалу вигляд  $f_a - f_c$  залежить від конкретних умов.

Таким чином, гофрування зони провідності – це основна причина, що призводить до особливостей в спектрах рекомбінаційного випромінювання шаруватих кристалів сімейства матлокіту [9,10].

## Література

1. M. Sieskind et M. Ayadi, J. Solid State Chem., 49 (1). 188 (1983).
2. L.H. Brixner, J.F.Ackerman, C.M. Foris, J. Luminescence. 26(1-2). 1 (1981).

3. K. Somaiah, V. Hari Babu, Radiation Eff. Letts. 76(5). 149 (1983).
4. В.В. Бунда, М.В. Штилиха, В.Ю. Сливка, Физическая электроника. 32, 43 (1986).
5. А.Н. Борец, М.В. Штилиха, Г.Д. Пуга, Физика твердого тела. 15(1), 42 (1973).
6. Б.П. Грибковский. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1975. - 464 с.
7. А.П. Леванюк, В.В. Осипов, Успехи физ. наук. 133(3), 427 (1981).
8. Е. Джонс. Оптические свойства полупроводников. – Москва: Мир, 1970. - 166 с.
9. В.В. Бунда, Физическая электроника. Львов: изд-во Львов. политех. ин-та, 129 (1989).
10. В.В. Бунда, Украинский физический журнал. 34(5), 1668 (1989).

## **LUMINESCENCE PROPERTIES AND MODELLING OF IRRADIATED RECOMBINATED PROCESSES IN LAYERED MATLOCKITE FAMILY SINGLE CRYSTALS**

**V. Bunda, V. Sabadosh, S. Bunda**

Transcarpathian State University, 87-B Zankovetska St, Uzhhorod, 88015, Ukraine

Luminescence properties of matlockite (PbFCl) family layered crystals (tetragonal bismuth and lanthanides oxyhalides and barium and lead fluorhalides) are studied. Considerable asymmetry of irradiation spectrums it is discovered. The proper model is offered and built. It is shown that considerable asymmetry of irradiate recombination spectrums is conditioned the effect of «corrugating» of energy bands.