

УДК 535.37

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЧИСТИХ ТА ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКАМИ In, Sb, Sn КРИСТАЛІВ ЙОДИСТОГО КАДМІЮ

С. Вельгош¹, І. Карбовник¹, І.Кітик²,
А. Попов^{3,4}, І. Ровецький¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна.

²Ченстоховський університет ім. Я.Длугоша,
вул. Армії Крайовей, 13/15, Ченстохова, Республіка Польща.

³Латвійський університет, вул. Кенгарага, 8, LV-1063 Рига, Латвія.

⁴Інститут Лауе-Ланжевена, вул. Жюль Горовиця, 38042 Гренобль, Франція.

З використанням синхротронного випромінювання досліджено спектри люмінесценції (в інтервалі 1,5–3,5 еВ) та збудження люмінесценції (в інтервалі 3,5–45 еВ) номінально чистих і легованих металами In, Sb, Sn кристалів йодистого кадмію. Обговорено природу смуг люмінесценції та вплив домішок на формування центрів випромінювання. З урахуванням даних зонної структури проаналізовано особливості в спектрах збудження люмінесценції в області фундаментального поглинання.

Ключові слова: спектри люмінесценції, спектри збудження люмінесценції, синхротронне збудження, домішки, йодистий кадмій.

Шаруваті кристали йодистого кадмію сьогодні розглядають як перспективні сцинтилятори з часом загасання $\tau < 1$ нс для реєстрації іонізуючого випромінювання, фотохромні матеріали, потенційні матеріали для елементів пам'яті, а також використовують у літографії, фотографії, виготовленні електронних плат та ін. [1–4]. Шарувата структура кристалів зумовлює багато можливостей входження домішок, які можуть локалізуватися в різних кристалографічних позиціях. Наявність міжшарових ван-дер-ваальсівських порожнин дає змогу інтеркалювати в ці кристали різноманітні домішки, які разом з власними дефектами ґратки можуть утворювати складні агрегати і кластери, які слугуватимуть центрами випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації.

Ефективне використання цих матеріалів потребує глибокого знання електронних процесів, які відбуваються в разі високоенергетичного збудження. Тому ми вперше дослідили спектри збудження люмінесценції в ділянці 3,5–45 еВ та світіння в ділянці 1,5–3,5 еВ номінально чистих і легованих атомами металів (In, Sb, Sn) кристалів йодистого кадмію.

Кристали CdI₂ вирощували з розплаву методом Бріджмена. Домішку у вигляді металевої фази з концентрацією 0,1 мол% вводили в розплав. Зразки для досліджень товщиною 0,5 мм виколували по площинах спайності.

Спектри збудження світіння та люмінесценцію кристалів досліджували при $T = 10$ К з використанням синхротронного випромінювання на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина) [5].

Незалежно від довжини хвилі збуджувального світла, люмінесценція чистих та активованих кристалів простежується в широкій ділянці спектра (рис. 1). В інтервалі 3,0–3,5 еВ (див. рис. 1, *a*) реєструють власне світіння кристалів. Інтенсивність світіння в цій ділянці є максимальною в номінально чистих кристалах і різко зменшується в разі введення домішок.

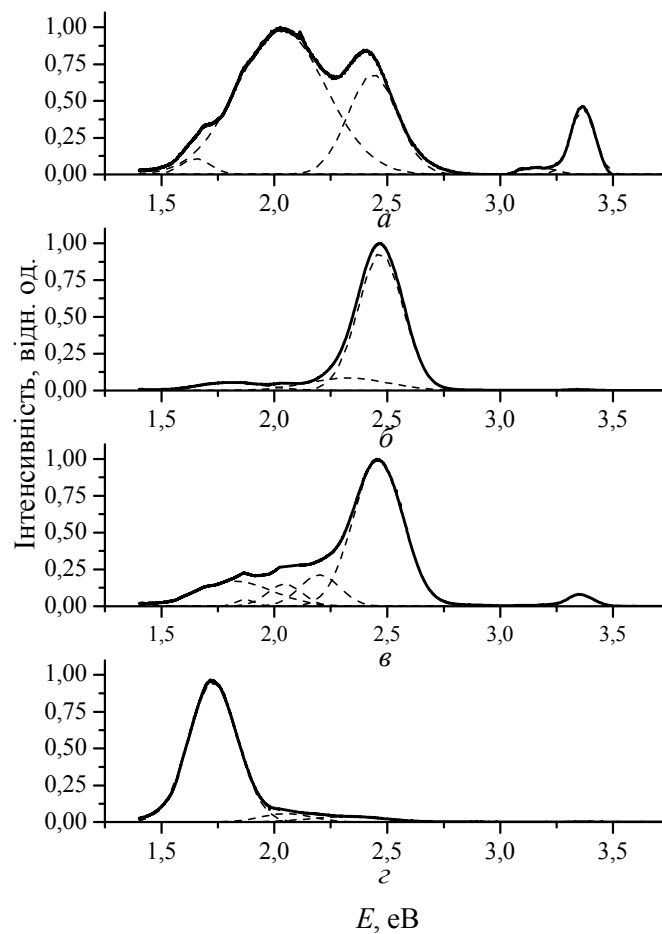


Рис. 1. Спектри люмінесценції номінально чистого кристала CdI_2 (*a*), $\text{CdI}_2\text{-Sb}$ (*b*), $\text{CdI}_2\text{-In}$ (*c*) та $\text{CdI}_2\text{-Sn}$ (*d*) ($T = 10$ К). Штриховою лінією зображено розклад на гаусові складові.

У більш довгохвильовій ділянці реєструють смуги з максимумами при $\sim 2,4$, $\sim 2,0$ еВ та сходинку при $\sim 1,7$ еВ (див. рис. 1, *a*). Домішкові атоми впливають на відносну інтенсивність компонент, які реєструють у спектрах чистих кристалів. Наприклад, у кристалах $\text{CdI}_2\text{-Sb}$ та $\text{CdI}_2\text{-In}$ реєструють, головню, смугу при 2,46 еВ (див. рис. 1, *b*, *e*), тоді як у спектрах $\text{CdI}_2\text{-Sn}$ домінує довгохвильове світіння ($\sim 1,7$ еВ) (див. рис. 1 *z*).

У таблиці наведено результати апроксимації згаданих вище спектрів люмінесценції CdI_2 гаусовими функціями.

Таблиця

Параметри смуг у спектрах люмінесценції чистого кристала CdI_2 , $\text{CdI}_2\text{-Sb}$, $\text{CdI}_2\text{-In}$ та $\text{CdI}_2\text{-Sn}$.

Смуга	Положення, еВ	Інтенсивність, відн. од.	Півширина, еВ
CdI_2			
1	3,37	0,46	0,10
2	3,17	0,05	0,15
3	2,44	0,68	0,22
4	2,03	0,98	0,39
5	1,65	0,11	0,13
$\text{CdI}_2\text{-Sb}$			
1	2,47	0,94	0,19
2	2,33	0,08	0,35
3	1,81	0,05	0,31
$\text{CdI}_2\text{-In}$			
1	3,35	0,08	0,12
2	2,46	0,99	0,22
3	2,20	0,21	0,18
4	2,04	0,15	0,15
5	1,87	0,05	0,08
6	1,82	0,17	0,34
$\text{CdI}_2\text{-Sn}$			
1	2,33	0,04	0,33
2	2,06	0,06	0,22
3	1,73	0,96	0,21

Люмінесценцію CdI_2 при $\sim 2,16$ (Y-смуга), $\sim 2,5$ еВ (G-смуга) та УФ-світіння при $\sim 3,35$ еВ спостерігали також в інших працях [6–8]. Природу цих смуг пов'язують з анігіляцією автолокалізованих екситонів у молекулярному комплексі $[\text{Cd}^{2+}\text{I}_6]^{4-}$, що має октаедричну симетрію D_{3d} [6–8].

Отримані в цій праці експериментальні результати ми пояснюємо у рамках такої моделі. Домішкові атоми металів разом з власними дефектами ґратки (вакансії, міжвузлові атоми тощо) формують у структурі CdI_2 нанорозмірні кластери, які, відповідно, утворюють фрактальні структури [9]. Рушійною силою для утворення кластера можуть слугувати пружні, кулонівські та хімічні взаємодії між його компонентами. Оскільки нанорозмірні кластери мають дискретний спектр, то деякі з

енергетичних рівнів можуть потрапляти у заборонену зону CdI_2 , а отже, слугувати „центрами” випромінювальної та/або безвипромінювальної рекомбінації, зумовлювати „домішкове” поглинання, фотопровідність тощо [10].

Експериментальні дані свідчать, що у матриці CdI_2 формуються принаймні три типи нанокластерних утворень, а домішкові атоми металів селективно „підсилюють” тільки деякі з них.

У запропонованій моделі спектральне положення смуг повинно слабко залежати від температури, оскільки енергетичний спектр кластерів визначений його будовою, яка практично не змінюється з температурою. Крім того, такі утворення можуть бути стабільними тільки за температур, нижчих від критичної. У випадку температур, вищих від критичної, кластери розпадаються, що, відповідно, приводить до зникнення смуг випромінювання. Ці твердження доведені також порівнянням спектрів фотолюмінесценції кристалів CdI_2 , легованих металами за 10 та 300 К.

На рис. 2 показано спектри збудження чистого CdI_2 для різних довжин хвиль випромінювання. Як бачимо з рис. 2, що структура спектрів є практично ідентичною і відрізняються вони лише інтенсивністю.

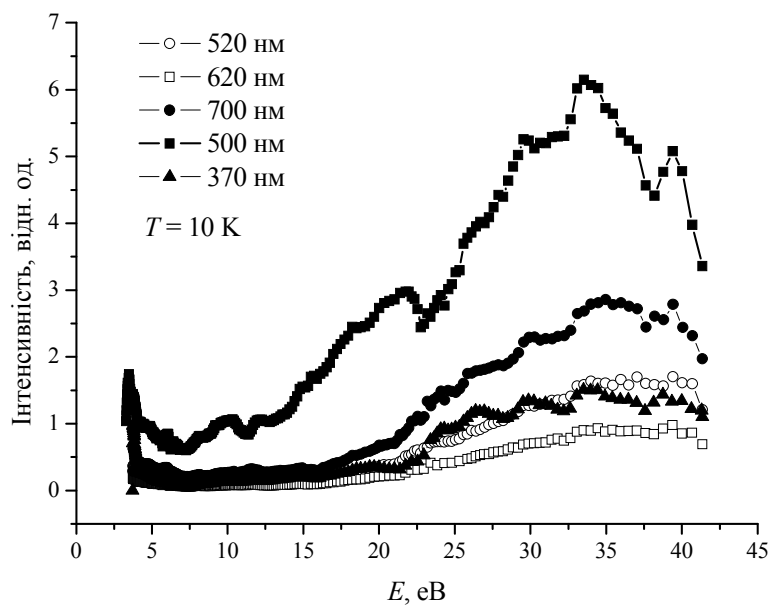


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції кристала CdI_2 .

Тому надалі розглядатимемо тільки спектр для $\lambda_{\text{випр}} = 500 \text{ нм}$ з найчіткіше вираженою структурою смуг (рис. 3). На рис. 3 зображено спектр відбивання CdI_2 згідно з даними [11, 12].

У низькоенергетичній ділянці спектра збудження інтегрального світіння CdI_2 (див. рис. 3) спостерігають смуги при 3,5, 5,9, ~ 8 еВ; складні смуги при 9–11 та ~ 12 еВ, а також малоінтенсивні смуги при 15–16 еВ.

Смуга при 3,5 еВ сформована непрямыми переходами між валентною зоною та зоною провідності кристала CdI_2 . У цій смузі при 3,7 еВ простежена сходинка, пов'язана з прямими переходами. Беручи до уваги розрахунки енергетичної структури кристала CdI_2 [2, 11, 13], зазначимо, що верх валентної зони CdI_2 формується, переважно, $5p$ -станами йоду з незначною домішкою $5s$ -станів кадмію. Дно зони провідності, відповідно, утворене s -станами кадмію, гібридизованими з s - і p -станами йоду, що свідчить про суттєву іонність зв'язку Cd - I.

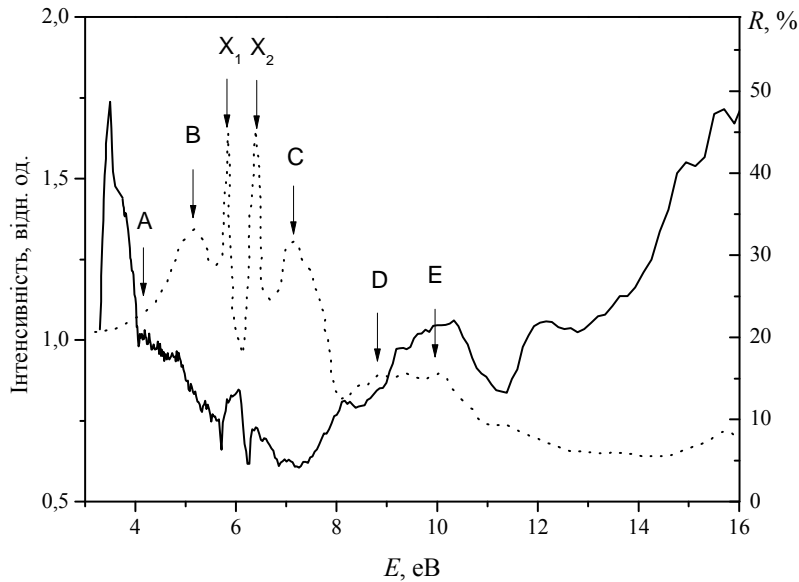


Рис. 3. Спектр збудження люмінесценції ($\lambda_{\text{випр}} = 500$ нм) та спектр відбивання [11] кристала CdI_2 .

Як бачимо з рис. 3, у ділянці 5,7–6,2 еВ простежується антикореляція в структурі спектра збудження люмінесценції та спектра відбивання кристала CdI_2 . Максимум при 5,9 еВ у спектрі збудження збігається з мінімумом у спектрі відбивання. Водночас екситонні піки X_1 та X_2 у спектрі відбивання збігаються з мінімумами у спектрі збудження люмінесценції. Подібна антикореляція є відомою для спектрів збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів [14], спектрів фотовиходу [15] та спектрів збудження домішкової остовно-валентної люмінесценції [16, 17]. Цей факт пояснюють гасінням люмінесценції на поверхневих дефектах та втратами на відбивання. Відомо, що у максимумах поглинання глибина проникнення світла є незначною і більшість

електронних збуджень формується в приповерхневому шарі. Велика концентрація дефектів у цьому шарі призводить до безвипромінювальної релаксації таких збуджень, що спричиняє зменшення інтенсивності світіння в разі збудження в області власного поглинання [16].

У формуванні складних смуг при ~ 8 , 9–11 та ~ 12 еВ, згідно з даними зонної енергетичної структури, принципову роль відіграють порівняно локалізовані стани $4d(\text{Cd})$ з частковим домішуванням станів $5p(\text{I})$ та остовоподібні $5s$ -стани йоду.

Згідно з даними [18] у спектрах відбивання CdI_2 в ділянці 15–16 еВ спостерігають ряд смуг, пов'язаних з внутрішньоатомними переходами $4d \rightarrow 5p$ іона Cd^{2+} . Таке саме походження, на нашу думку, можуть мати смуги й у спектрах збудження люмінесценції цього кристала у заданому енергетичному інтервалі.

З рис. 2 бачимо, що при 19–22 еВ простежується смуга складної структури. Її можна пов'язати з нижніми $5s$ -станами йоду та $4p$ -станами кадмію, що формують зонну структуру CdI_2 при ~ 20 еВ [13].

За енергій, понад 20 еВ у спектрах збудження люмінесценції спостерігають ряд смуг, однак, згідно з умовами експерименту, у цій ділянці спектра значну роль відіграє розсіяння світла, тому інтерпретація походження цих смуг неоднозначна. Ця частини енергетичного спектра CdI_2 утворена локалізованими станами $4s(\text{Cd})$ та $4p(\text{I})$.

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства. / Под ред. А.Б. Лысковича. Львов: Вища школа. 1982. 148 с.
2. Coehoorn R., Sawatzky G.A., Haas C. Angle-resolved photoelectron spectroscopy and band-structure calculations of CdI_2 // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. N 10. P. 6739–6754.
3. Novosad S.S., Turchak R.M., Kushnir O. B., Pastyrskii Ya.A. Luminescent properties of activated CdI_2 crystals // Inorganic Materials. 2001. Vol. 37. N 8. P. 853–856.
4. Kravchuk I.M., Novosad S.S., Voitsekhovskaya A.M. Effect of Bi doping on the optical properties of CdI_2 // Inorganic Materials. 2005. Vol. 41. N 7. P. 779–783.
5. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nucl. Instr. Meth. 1991. Vol. 308. P. 178–186.
6. Matsumoto H., Nakagawa H. Relaxed excitonic states in CdI_2 crystals // J. Luminescence. 1979. Vol. 18–19. Part 1. P. 19–22.
7. Лыскович А.Б., Панасюк М.Р. Люминесценция кристаллов йодистого кадмия при низких температурах // Укр. физ. журн. 1982. Т. 27. С. 138–137.
8. Kawabata S., Nakagawa H. Life-time resolved emission spectra in CdI_2 crystals // J. Luminescence. 2007. Vol. 126. Is. 1. P. 48–52.
9. Bolesta I.M., Hrytskiv R.I., Datsiuk Yu.R., Pavlishenko B.M. Metallic Clusters in CdI_2 Crystals: Electron Microscopy Study and Computer-Based Analysis of Their Numerical Characteristics // Ukrainian J. of Physics. 2008. Vol. 53. N 3. P.250–255.
10. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. Вып. 5. С. 513–522.
11. Dovgii Ya.O., Kityk I.V., Aleksandrov Yu. M., Kolobanov V.N., Makhov V.N., Mikhailin V.V. Optical functions of layered cadmium dichalcogenide crystals in the energy range 4–20 eV // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. 1985. Vol. 43. N 4. P. 650–654.

12. *Greenaway D.L., Nitsche R.* Preparation and optical properties of group IV-VI₂ chalcogenides having the CdI₂ structure // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 26. P. 1445–1458.
13. *Brik M.G., Kityk I.V., Ozga K., Slezak A.* Structural, electronic and optical properties of pure and Ni²⁺-doped CdI₂ layered crystals as explored by ab initio and crystal field calculations // *Physica B: Condensed Matter.* 2011. Vol. 406. Is. 2. P. 192–199.
14. *Beaumont J.H., Bourdillon A.J., Kabler M.N.* Intrinsic luminescence excitation spectra in NaCl, NaBr, RbCl and RbBr between 6 eV and 60 eV using synchrotron radiation // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1976. Vol. 9. N 15. – P. 2961.
15. *Ejiri A., Hatano A., Nakagawa K.* VUV Photoelectric Yield Spectra in Thin Films of KCl, KBr and RbCl at 80 K // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. Vol. 63. P. 314–325.
16. *Rubloff G.W.* Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5. P. 662.
17. *Волошиновський А.С., Михайлик В.Б., Михайлик М.С., Стриганюк Г.Б.* Домішкова остовно-валентна люмінесценція і розпад остовних збуджень у змішаних кристалах K_{1-x}Cs_xCl та Rb_{1-x}Cs_xCl // *Журн. фіз. досліджень.* 1998. Т. 2. № 3. С. 371375.
18. *Fujita M., Nakagawa H., Kitagata N., Matsumoto H., Miyanaga T., Fukui K., Watanabe M.* Fine Structures of Cd²⁺ 4d Core Excitons in CdCl₂-CdBr₂ Mixed Crystals and CdI₂ Crystal // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1991. Vol. 60. P. 1792–1798.

LUMINESCENCE STUDIES OF THE PURE AND In, Sb AND Sn DOPED CADMIUM IODIDE CRYSTALS

**S. Velgosh¹, I. Karbovnyk¹, I. Kityk²,
A.I. Popov^{3,4}, I. Rovetsky¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv, 107 Tarnavskogo str, 79017, Lviv, Ukraine.*

²*Jan Dlugosz University in Czestochowa 13/15 al. Ar. Krajowej,
Czestochowa, 42-201, Poland, Poland*

³*University of Latvia, Kengaraga 8, 1063 Riga, Latvia.*

⁴*Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble, France.*

Luminescence spectra (in the 1,5–3,5 eV range) and luminescence excitation spectra (in the 3,5–45 eV range) of pure and In, Sb and Sn doped cadmium iodide crystals have been investigated using synchrotron radiation. Origin of the luminescence bands and the influence of impurities on the radiative centers formation are discussed. Luminescence spectra features in the fundamental absorption range are analyzed considering band structure data for CdI₂.

Key words: luminescence spectra, luminescence excitation spectra, synchrotron radiation, impurities, cadmium iodide.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ
ПРИМЕСЯМИ In, Sb, Sn КРИСТАЛЛОВ ЙОДИСТОГО КАДМИЯ**

**С. Вельгош¹, И. Карбовник¹, И. Китык²,
А. Попов^{3,4}, И. Ровецкий¹**

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина.*

²*Ченстоховский университет им. Я. Длугоша,
ул. Армии Крайовой, 13/15, Ченстохова, Польша.*

³*Латвийский университет, ул. Кенгарага, 8, LV-1063 Рига, Латвия.*

⁴*Институт Лауэ-Ланжевена, ул. Жюль Горовица, 38042 Гренобль, Франция.*

При использовании синхротронного излучения исследованы спектры люминесценции (в области 1,5–3,5 эВ) и спектры возбуждения люминесценции (в области 3,5–45 эВ) номинально чистых и легированных металлами In, Sb, Sn кристаллов йодистого кадмия. Обсуждено природу полос люминесценции и влияние примесей на формирование центров излучения. С учетом данных зонной структуры проанализировано особенности в спектрах возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения.

Ключевые слова: спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, синхротронное возбуждение, примеси, йодистый кадмий.

Стаття надійшла до редколегії 06.06.2011

Стаття прийнята до друку 30.06.2011