

СПЕКТРОСКОПІЯ АКТИВОВАНИХ МІДІЮ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ ЙОДИСТОГО КАДМІЮ

М. Рудка

Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 13 липня 2006 р.)

Подано експериментальні результати дослідження оптико-люмінесцентних властивостей шаруватих низькорозмірних матеріалів CdJ_2 , активованих фотохромною домішкою міді в концентрації до 1 мол.%. На основі отриманих даних та з врахуванням літературних відомостей проведено квантовомеханічний розрахунок енергетичних положень локальних рівнів 3d-термів міді в кристалічному полі йодистого кадмію й ідентифіковано домішкові смуги поглинання та смуги збудження люмінесценції в кристалах $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$.

Ключові слова: шаруваті кристали, люмінесценція, донорно-акцепторні комплекси.

PACS: 78.55. Fv

УДК: 535.37:548.736

Вступ

Сьогодні в твердотільній електроніці, оптоелектроніці використовуються різні за структурою та хімічним складом матеріали й ведеться інтенсивний пошук нових матеріалів і можливостей покращання характеристик існуючих. В природі є речовини, які за своєю будовою займають проміжне місце між іонними і молекулярними кристалами, між двовимірними і тривимірними сполуками, – це шаруваті кристали, до яких належать матеріали AlIVV_{VII}^2 . Сильна анізотропія механічних, оптичних і електричних їх властивостей дає змогу в багатьох випадках використовувати ці матеріали як двовимірні кристали. Основна особливість шаруватих кристалів полягає в тому, що вільні поверхні таких кристалів не мають об'єднаних зв'язків, що робить їх привабливими, наприклад, під час виготовлення фотоприймачів, а слабкість зв'язків між шарами визначає високі адсорбуючі властивості шаруватих матеріалів. Це, своєю чергою, дає можливість легко впроваджувати (інтеркалювати) домішки з метою одержання матеріалів із заданими властивостями. Крім того, інтеркаляція набуває особливої актуальності як можливість формування наноструктур, а перспективними “контейнерами” для них є саме шаруваті кристали.

Серед класу шаруватих кристалів значна роль належить високоомному радіаційно стійкому йодистому кадмію, легування якого різними домішками дає змогу отримувати, зокрема, люмінофори на видимий спектральний діапазон, фоточутливі елементи, детектори ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання тощо. Особлива ж роль належить домішкам рідкісних металів (Cu, Ag), які трансформують йодистий кадмій, як і інші галогеніди кадмію, у фотохромний матеріал, придатний для оптичного

запису інформації [1, 3–7]. Чисті кристали CdJ_2 є непрямоzonними і край їх фундаментального поглинання за кімнатної температури (КТ) розміщений при 3,2 eV. Із зниженням температури зразків до температури кипіння рідкого азоту (АТ) непрямий край фундаментального поглинання зсувається до 3,5 eV, а прямі зона-зонні переходи відбуваються за енергії збудження близько 3,8 eV [1].

Активовані міддю шаруваті кристали йодистого кадмію мають багато характерних властивостей, які відрізняють їх як від неактивованих кристалів, так і від активованих міддю інших галогенідів кадмію, зокрема, CdBr_2 і CdCl_2 [1–3]. На відміну від вказаних кристалів в $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ не зафіксовано сигналу ЕПР іона Cu^{2+} , а в спектрі поглинання відсутня домішкова смуга поглинання іона Cu_{Cd}^{2+} в області прозорості [1, 3]. Як показано в [3, 4], мідні центри входять до кристалічної матриці CdJ_2 в різних зарядових станах і в різні позиції, зумовлюючи локальні рівні донорного та акцепторного типу в забороненій зоні йодистого кадмію. В результаті цього виникають додаткові смуги поглинання та збудження люмінесценції, ідентифікація яких є метою цієї роботи.

1. Методика експерименту

Досліджувались монокристали CdJ_2 , вирошені методом Бріджмена–Стокбаргера з очищеної зонною плавкою солі. Активація проводилась введенням у шихту солі CuJ в межах 0,02–1,00 мол. %. Усі досліджувані зразки мали 4H-політипну модифікацію.

Комплекс експериментальних вимірювань проведено в спектральному діапазоні 200–1200 нм та інтервалі температур 77–550 К. Використано методики дослідження спектрів пропускання (поглинання) та

люмінесценції за збудження в різних спектральних областях, а також методику дослідження спектрів збудження люмінесценції (СЗЛ) [1]. Для того, щоб виключити можливість перебігу фотостимульованих перетворень дефектів [3, 5–7] в активованих кристалах $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ під час зняття спектрів поглинання та збудження люмінесценції, експерименти проводились на зразках, дезактивованих прогріванням в темноті до 540 К і потім охолоджених до температури кипіння рідкого азоту.

II. Результати та їх обговорення

У спектрах поглинання кристалів $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ спостерігається ріст за кімнатної температури (КТ) порівняно з неактивованими зразками оптичної густини в області прозорості за збільшення вмісту активатора, а за зниження температури до температури кипіння рідкого азоту (АТ), крім того, – ріст інтенсивності селективної смуги поглинання та збудження фотолюмінесценції за краєм фундаментального поглинання в області 3,23 еВ (рис. 1, криві 1, 2). Така сама смуга поглинання (та менш інтенсивна) характерна і для чистих, спеціально неактивованих кристалів CdJ_2 (рис. 1, крива 2'), і авторами [1, 8] її природа пов'язується з поглинанням світла ДА парами, до складу яких входить домішковий іон. Зростання ж оптичної густини практично у всій області прозорості активованих міддю зразків свідчить про ріст ступеня розсіювання світла в $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ на комплексах власних та домішкових дефектів, які утворюються під час вирощування легованих кристалів. Як показано в [3], мідь входить до складу комплексних центрів, що зумовлюють ріст інтенсивності смуги поглинання та збудження люмінесценції в спектральній області 3,22...3,24 еВ.

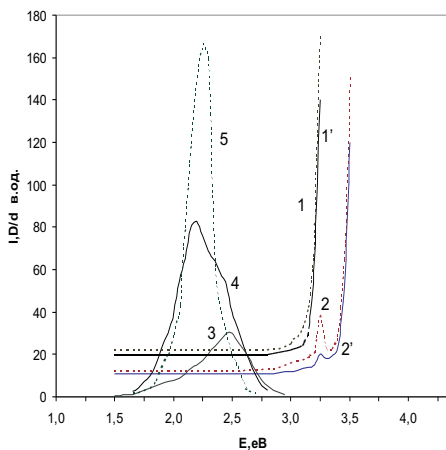


Рис. 1. Спектри пропускання (1',1,2',2) та люмінесценції (3, 4, 5) під час міжзонного збудження чистих (1',2',3,4) та активованих (0,75 мол.%) міддю (1, 2, 5) кристалів CdJ_2 при КТ (1',1,3) та АТ (2',2,4,5)

Оскільки в активованих кристалах $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ не виявлено смуги поглинання домішкового іона Cu_{Cd}^+ , як це буває в інших галогенідах кадмію [2, 9], то це

дає змогу припустити, що збуджений рівень мідного іона заміщення потрапляє в область дозволених значень енергії, тобто знаходиться в області фундаментального поглинання легованих зразків. А гібридизація дискретних і зонних станів значно ускладнює дослідження домішкової смуги поглинання оптичними методами.

Тому поряд із вивченням оптичних, проведено дослідження люмінесцентних властивостей чистих та активованих міддю кристалів йодистого кадмію. За кімнатної температури вказані об'єкти (як чисті, так і активовані) мають незначну короточасову ($\tau \approx 50$ нс) люмінесценцію з максимумом в області 2,50 еВ (рис. 1, крива 3). Із зниження температури зразків до температури кипіння рідкого азоту зростає люмінесцентний вихід чистих кристалів CdJ_2 і максимум свічення зсувається до 2,25 еВ (рис.1, крива 4) з часом релаксації τ порядку 1 мкс. В активованих міддю кристалах $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$ з ростом концентрації домішки (до 1 мол. % солі CuJ в шихті) спостерігається практично лінійний ріст інтенсивності люмінесцентного свічення без істотної зміни його спектрального складу (рис. 1, крива 5). При цьому максимум фосфоресценції активованих міддю зразків лежить в області 2,20 ... 2,30 еВ залежно від спектрального складу збуджуючого опромінення.

Для зондування локальних рівнів у забороненій зоні досліджених кристалів було використано методику дослідження спектрів збудження люмінесценції (СЗЛ). Результати показано на рис. 2.

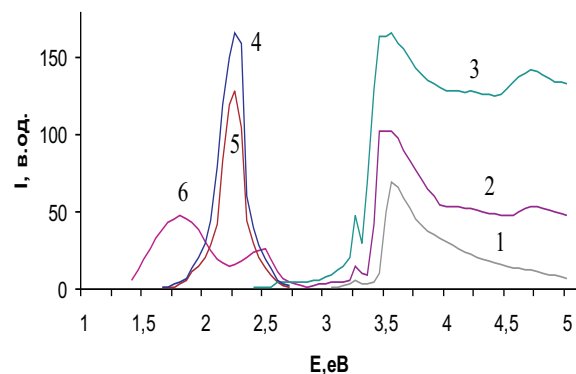


Рис. 2. СЗЛ (1,2,3) і спектри люмінесценції (4–6) під час збудження світлом із області 3,5 еВ (4), 4,2 еВ (5) та 3,22 еВ (6) чистих (1) та активованих 0,1 мол. % (2) й 1 мол. % (3–6) міддю кристалів CdJ_2

Вимірювання показали, що при АТ в спектрах збудження люмінесценції монокристалів $\text{CdJ}_2:\text{CuJ}$, порівняно з неактивованими зразками (рис. 2, крива 1) спостерігається багато домішкових максимумів в області фундаментального поглинання (рис. 2, криві 2, 3). Крім того, з ростом концентрації активатора росте інтенсивність селективної смуги СЗЛ в обла-

сті 3,21...3,24 еВ за довгохвильовим краєм власного поглинання та за великих концентрацій домішки міді (~1 мол.%) спостерігається плато в області прозорості кристалів CdJ₂:CuJ, що простягається до 2,6 еВ (рис. 2, крива 3).

Під час збудження люмінесценції дослідних кристалів світлом із області довгохвильового краю фундаментального поглинання чи із максимумів додаткових смуг збудження у зоні фундаментального поглинання їх свічення є практично аналогічне (рис. 2, криві 4,5) та подібне до фосфоресценції неактивованих кристалів, які містять селективну смугу за фундаментальним краєм поглинання в області 3,23 еВ (рис. 1, крива 4). Під час “внутріцентрального” збудження люмінесценції в селективній смузі 3,22 еВ існує флюоресценція ($\tau \approx 50$ нс) з максимумом близько 2,5 еВ та фосфоресценція ($\tau \approx 1$ мкс) з максимумом біля 1,9 еВ (рис. 2, крива 6).

Наведені експериментальні результати свідчать про те, що домішкові центри міді входять до складу центрів свічення (ЦС) і стимулюють інтенсивну люмінесценцію активованих зразків, а також сприяють росту концентрації власних ЦС. Поява плато, очевидно, зумовлена фазою CuJ в кристалах CdJ₂:CuJ [10, 11].

Враховуючи дані про входження домішки міді в кристалічну матрицю йодистого кадмію та з метою ідентифікації отриманих домішкових смуг на спектрах збудження люмінесценції кристалів CdJ₂:CuJ, проведено квантовомеханічний розрахунок¹ енергетичних положень локальних рівнів 3d-термів міді в кристалічному полі йодистого кадмію з врахуванням різних положень активаторних центрів та координаційного оточення. Розрахунки проводились для трьох позицій мідних центрів, а саме: для нейтральних атомів міді Cu⁰ в міжвузільному просторі (положення I) структурного шару, іона міді Cu⁺ в міжшаровому просторі (положення II) у ван-дер-ваальсовій щілині та іона Cu⁺, який заміщає вузловий іон Cd²⁺(Cu⁻_{Cd}) (положення III). Розрахунки проводились за співвідношенням:

$$E = E_{\text{ат}} + \int |\Psi_{d_{Cu}}(\vec{r} - \vec{d}_{Cu})|^2 V'(\vec{r}) d^3\vec{r},$$

де E_{ат} – енергетичне значення атомного чи іонного термів; $\Psi_{d_{Cu}}(\vec{r} - \vec{d}_{Cu})$ – хвильові функції атомів чи іонів міді, взяті з [12]; $V'(\vec{r})$ – потенціали, що обчислювалися у вигляді суперпозиції оточуючих атомних іонів з врахуванням кореляційних і пуассонівських функціоналів густини станів, розрахованих на основі зонної структури CdJ₂ [13].

В результаті проведених розрахунків з врахуванням кристалічного розщеплення за рахунок сферич-

ної частини хвильової функції отримано енергетичну діаграму локальних станів домішкових центрів в активованих міддю кристалах йодистого кадмію, яку наведено в табл. 1. За одержаними значеннями енергії та відповідними хвильовими функціями розраховані відносні інтенсивності переходів між рівнями (табл. 2) за співвідношенням:

$$P_{(\alpha \leftrightarrow \beta)} = |\langle \alpha | x, y, z | \beta \rangle|^2,$$

і на їх основі ідентифіковано домішкові смуги на кривих СЗЛ та оптичних спектрах (табл. 3) кристалів CdJ₂:CuJ.

Центр	Енергетичне положення рівня	орбіталь
Cu ⁻ _{Cd}	$E_v + 0,50$ еВ	$x^2 - y^2$
	$E_v + 0,70$ еВ	xz
	$E_v + 0,78$ еВ	yz
Cu ⁺ _i	$E_v + 3,03$ еВ	$x^2 - y^2$
	$E_v + 3,12$ еВ	xz
	$E_v + 3,60$ еВ	yz
	$E_v + 3,70$ еВ	xy
Cu ⁰ _i	$E_v + 3,72$ еВ	$x^2 - y^2$
	$E_v + 3,76$ еВ	xy
	$E_v + 4,18$ еВ	$3z^2 - r^2$
	$E_v + 4,57$ еВ	yz
	$E_v + 4,59$ еВ	xz

Табл. 1. Енергетичні рівні домішкових центрів міді в кристалічному полі йодистого кадмію щодо положення валентної зони (E_v)

Порівняння теоретичних розрахунків енергетичних положень локальних рівнів домішкових центрів асоціативного комплексу (Cu⁰_i – Cu⁻_{Cd} – Cu⁺_i) та ДАП типу (Cu⁻_{Cd} – Cu⁺_i) з експериментально отриманими даними оптико-люмінесцентних (рис. 3) і фотоелектричних досліджень кристалів CdJ₂:CuJ добре узгоджуються і підтверджують припущення про те, що описані вище мідні центри входять до складу комплексних центрів свічення. Такі домішкові ДАП і тримери [3], а також подібного типу комплекси власних і домішкових дефектів сприяють росту інтенсивності селективної смуги поглинання в області 3,21...3,24 еВ, виникненню за великих концентрацій активатора плато поглинання та збільшують ступінь розсіяння світла в області прозорості чистих кристалів йодистого кадмію.

¹Висловлюю подяку професору Кітику І.В. за проведений розрахунок

Переходи між рівнями	Енергія переходу ΔE , eV	Імовірність P
$Cu_i^+(x^2-y^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(x^2-y^2)$	2,53	0,20
$Cu_i^+(xz) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(x^2-y^2)$	2,62	0,15
$Cu_i^0(x^2-y^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(yz)$	3,00	0,08
$Cu_i^0(x^2-y^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(xz)$	3,06	0,10
$Cu_i^0(x^2-y^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(x^2-y^2)$	3,22	0,36
$Cu_i^0(3z^2-r^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(yz)$	3,40	0,06
$Cu_i^0(3z^2-r^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(xz)$	3,48	0,12
$Cu_i^0(3z^2-r^2) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(x^2-y^2)$	3,68	0,29
$Cu_i^0(yz,xz) \leftrightarrow Cu_{Cd}^-(x^2-y^2)$	4,07	0,13

Табл. 2. Розрахункова інтенсивність переходів між енергетичними рівнями домішкових центрів міді в кристалічному полі CdJ_2

Теоретичний розрахунок енергетичних положень збуджених рівнів домішкового центра Cu_{Cd}^- (А) (див. рис. 3) показує, що вони (A^*) потрапляють в зону провідності кристалів $CdJ_2:CuJ$, чим ускладнюють пошук активаторної смуги поглинання оптичними методами.

Оскільки вузловий іон кадмію Cd^{2+} під час вирощування активованих міддю зразків заміщається одновалентним іоном Cu^+ , то компенсація заряду, очевидно, відбувається шляхом розміщення поблизу такого акцепторного центра домішкового міжвузільного іона Cu_i^+ або ж іншого власного донора (наприклад, міжвузільного катіона Cd_i^+ чи аніонної вакансії

V_J^+). В результаті в активованих міддю кристалах в процесі росту генеруються комплексні центри типу донорно-акцепторних пар чи більш складні комплекси власних і домішкових дефектів типу тримерів [3, 6], аналогічних до наведених вище домішкових комплексів. Такі комплексні центри сприяють росту інтенсивності випромінювальної донорно-акцепторної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Під дією світла із області краю фундаментального поглинання активованих кристалів спостерігаються фотохімічні реакції розпаду комплексів домішкових дефектів внаслідок збудження домішкового центра Cu_{Cd}^- з подальшим його виходом в міжвузля [6].

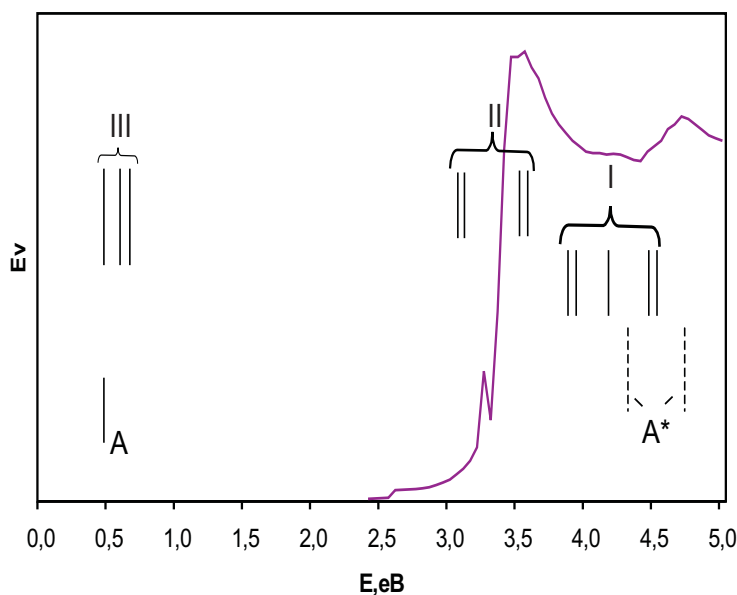


Рис. 3. Діаграма локальних рівнів домішкового комплексного центра ($Cu_i^0 - Cu_{Cd}^- - Cu_i^+$) в активованому міддю кристалі CdJ_2

$E_{\text{макс}}$, еВ, (експеримент)	$E_{\text{макс}}$, еВ (теорія)	Ідентифікація
4,7	4,6	вал. зона $\rightarrow Cu_{i(yz,xz)}^0$
4,2	4,25 4,18	вал. зона $\rightarrow (Cu_{Cd}^-)^*$ вал. зона $\rightarrow Cu_{i(3z^2-r^2)}^0$
3,8	3,8 3,68	вал. зона $\rightarrow Cu_{i(xy,yz)}^+$ $Cu_{Cd(x^2-y^2)}^- \rightarrow Cu_{i(3z^2-r^2)}^0$
3,22	3,22	$Cu_{Cd(x^2-y^2)}^- \rightarrow Cu_{i(x^2-y^2)}^0$
край плато – 2,6	2,53	$Cu_{Cd(x^2-y^2)}^- \rightarrow Cu_{i(x^2-y^2)}^+$

Табл. 3. Ідентифікація основних максимумів домішкових смуг поглинання та збудження люмінесценції кристалів $CdJ_2:CuJ$

За концентрацій домішки міді ~ 1 мол. % CuJ і більше, за даними оптико-люмінесцентних та фотоелектричних досліджень [3, 4, 6], в кристалах $CdJ_2:CuJ$ спостерігається утворення фази CuJ в кристалічній матриці CdJ_2 . За великих концентрацій CuJ утворюється суперіонна система типу $(1-x)CuJ:xCdJ_2$ [14].

III. Висновки

Добре узгодження результатів проведених розрахунків із експериментальними даними підтверджує за-

пропоновану модель своєрідного входження домішки міді в різні позиції кристалічної матриці під час вирощування низькорозмірного шаруватого матеріалу, яким є, зокрема, йодистий кадмій. Така поведінка домішки міді веде до утворення в процесі вирощування кристалів комплексів власних та домішкових дефектів типу донорно-акцепторних пар та тримерів, які істотно впливають на оптико-люмінесцентні та електричні властивості активованого міддю шаруватого йодистого кадмію і є однією з основних причин прояву фотохромізму в цих матеріалах.

Література

- [1] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. – Львов: Вища шк., 1982. – 148 с.
- [2] Matsumoto H., Nakagawa H., Kuwabara H. Optical Properties of Copper Impurities in $CdCl_2$ and $CdBr_2$ // J. Phys. Soc. Japan. – 1978. – 44, №3. – P. 957–964.
- [3] Рудка М.М. Комплексні центри в кристалах $CdJ_2:CuJ$ // Вісник Львівського національного університету ім. І. Франка. Серія фізична. – 1991. – Вип. 24. – С. 52–56.
- [4] Рудка Н.Н. Термоактивационная спектроскопия локальных уровней в запрещенной зоне светочувствительных кристаллов CdJ_2-Cu : Матер. III Междунар. конф. мол. ученых физ. фак. Львов. ун-та. – Львов, 29–30 марта 1988 / Львов. национальный ун-т. им. И. Франко – Львов, 1988, С. 149–151. – Рус.- Деф. В УкрНИИИТИ, 16.12.1988.
- [5] Лыскович А.Б., Бондарь В.Д., Пастырский Я.А., Рудка Н.Н. Влияние примеси меди и фотолиза на оптические свойства кристаллов и пленок иодистого кадмия // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – С. 662–663.
- [6] Рудка М.М. Особливості фотохімічних перетворень у кристалах йодистого кадмію, активованих міддю // Вісник Львівського національного університету ім. І. Франка. Серія фізична. – 1989. – Вип. 22. – С. 60–63.
- [7] Ronda C.R., Zwaal E., Folkersma H.F., Lenselink A., Haas C. Absorption and Luminescence of Photochromic $CdJ_2:CuJ$ // J. Solid State Chem. – 1988. – 72. – P. 80–91.
- [8] Бондарь В.Д., Кушнир О.Б., Лыскович А.Б., Маркевич И.В., Шейнкман М.К. Оже-взаимодействие донорно-акцепторных пар с центрами свечения в кристаллах иодистого кадмия // ФТТ. – 1981. – Т. 23, Вып. 11. – С. 3479–3481.
- [9] Payne Stephen A., McClure Donald S. Photoionization pathways of Cu^+ in $CdCl_2$ and $CdBr_2$ // J. Phys. Chem. – 1984. – 88, №7. – P. 1379 – 1385.
- [10] Goto T., Ueta M. Single crystals of cuprous halides and their exciton emission // J. Phys. Soc. Japan. – 1967. – 22, №4. – P. 1123–1124.

- [11] Верещагин И.К., Никитенко В.А., Стоюхин С.Г. Люминесценция связанных экситонов в иодиде меди // Оптика и спектроскопия. – 1988. – **65**, №1. – С. 207–210.
- [12] Clementi E., Reotli C. Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1974. – V. 14. – P. 177.
- [13] Довгий Я.О., Китык И.В. Оптические функции и параметры энергетической зонной структуры кристаллов CdJ_2 // УФЖ. – 1984. – Т. 29, №6. – С. 884–888.
- [14] Lal H.B., Srivastava J.P. Study of copper ion superionic solids in the system $(1-x)\text{CuJ}:x\text{CdJ}_2$ // J. of Materials Sci. – 1984. – V. 19. – P. 303–310.

SPECTROSCOPY OF COPPER ACTIVATED LOW-DIMENSIONAL CADMIUM IODIDE LAYERED CRYSTALS

M. Rudka

*National University "Lvivska Politechnika"
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

The experimental results of optics and luminescence property studies for copper activated low-dimensional layered crystals CdJ_2 are presented. Taking into consideration the data and literature sources the quantum-mechanical calculation of energetic positions for 3 d term local levels of copper in the crystal field of cadmium iodide is carried out and the absorption dopant bands and the luminescence excitation dopant bands in crystals $\text{CdJ}:\text{CuJ}$ are determined.

Keywords: layered crystals, luminescence, donor-acceptor complexes.

PACS: 78.55. Fv

UDK: 535.37:548.736