

08

## Временная зависимость интенсивности люминесценции кристаллов $CdI_2-Cd$ и $CdI_2-Ag$

© И.М. Болеста, С.Р. Вельгош, И.Д. Карбовник, В.Н. Лесивцев, И.Н. Ровецкий

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
Львов, Украина

E-mail: bolesta@electronics.wups.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 1 марта 2012 г.)

В окончательной редакции 29 марта 2012 г.)

Исследован процесс уменьшения во времени интенсивности люминесценции („усталости“ люминесценции) длинноволновых полос свечения в кристаллах  $CdI_2-Cd$  ( $\lambda_{max} = 700$  nm) и  $CdI_2-Ag$  ( $\lambda_{max} = 680$  nm) при их облучении светом из области собственного поглощения. Определены параметры процесса: сечение захвата  $\sigma$  и доля центров  $\beta$ , исчезнувших при межзонном облучении. Предложена модель электронных процессов, в рамках которой непротиворечиво объясняются экспериментальные данные.

### 1. Введение

Слоистые кристаллы являются интересными объектами для фундаментальных исследований, в частности для исследования излучательных и безызлучательных процессов, обусловленных примесями и собственными дефектами решетки. Это связано с возможностью локализации примесей в различных кристаллографических позициях решетки, образованием сложных дефектов и их чувствительностью к внешнему облучению, что делает эти материалы перспективными для практического использования [1–5].

Кристаллы иодида кадмия относятся к слоистым соединениям с ионно-ковалентными силами связи внутри тройных слоев  $I-Cd-I$  и слабой ван-дер-ваальсовой связью, действующей между соседними тройными слоями. Люминесцентные свойства  $CdI_2$  подробно изучались в работах [6–8]. Авторами этих работ наблюдались полосы при  $\sim 2,16$  eV ( $Y$ -полоса),  $\sim 2,5$  eV ( $G$ -полоса) и УФ-свечение при  $\sim 3,35$  eV. Природу этих полос связывают с аннигиляцией автолокализованных экситонов в октаэдрическом молекулярном комплексе  $[Cd^{2+}I_6^-]^{4-}$ .

В работах [9–11] было установлено, что локализация примесных атомов в ван-дер-ваальсовых щелях  $CdI_2$  (т.е. интеркалирование кристаллов) обуславливает возникновение дополнительных, более длинноволновых полос свечения ( $\lambda_{max} \geq 670-680$  nm). Эта люминесценция связывается с  $[I^{(I)}-Me-I^{(II)}]$ -центрами, которые образуются при локализации примесных атомов в октаэдрических и/или тетраэдрических пустотах ван-дер-ваальсовых щелей и возникновении химической связи между ними и галогенами из двух соседних слоев:  $I-Cd-[I-Me-I]-Cd-I$ , о чем свидетельствуют изменения нелинейно-оптических свойств и частот ЯКР $^{127}I$  [12–14]. В зонном представлении  $[I^{(I)}-Me-I^{(II)}]$ -центры ответственны за появление локальных уровней под дном зоны проводимости  $CdI_2$ , сформированной  $s$ -состояниями кадмия в случае, если потенциал ионизации атомов  $Me$  меньше, чем для кадмия. По-

этому люминесценция интеркалированных металлами кристаллов  $CdI_2$  при межзонном возбуждении обуславливается рекомбинацией электронов, локализованных на  $[I^{(I)}-Me-I^{(II)}]$ -центрах с дырками валентной зоны.

Предыдущие исследования свидетельствуют о двухстадийной временной зависимости нарастания интенсивности длинноволновой люминесценции  $CdI_2-Ag$ , причем вторая стадия обусловлена амбиполярной диффузией ионов  $Ag^+$  в матрицу  $CdI_2$  [15].

Установлено, что при межзонном облучении кристаллов  $CdI_2-Ag$  и  $CdI_2-Cd$  интенсивность длинноволновой люминесценции уменьшается. Поэтому в настоящей работе исследованы электронные процессы, обуславливающие уменьшение интенсивности длинноволновой люминесценции  $CdI_2-Ag$  и  $CdI_2-Cd$  при межзонном облучении кристаллов.

### 2. Экспериментальные результаты

Исследовались кристаллы  $CdI_2$  с примесями серебра и кадмия, у которых дополнительные полосы свечения выражены наиболее сильно. Введение примеси серебра осуществлялось путем диффузии  $Ag$  из металлической пленки, напыленной на поверхность свежесколотых пластинок  $CdI_2$ , в объем кристалла [10]. Введение примеси кадмия достигалось при выращивании  $CdI_2$  из расплава, обогащенного металлическим кадмием в количестве, не превышающем 0.01 mol.% [11].

Межзонное облучение и возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью лазера ЛГИ-21, энергия квантов которого ( $h\nu_{exc} = 3,68$  eV) была больше ширины запрещенной зоны  $CdI_2$  ( $E_g = 3.3$  eV при 290 K). Интенсивность лазерного пучка варьировалась от  $2.0 \cdot 10^{16}$  до  $1.1 \cdot 10^{18}$  photon/(cm $^2 \cdot$  s).

В спектрах люминесценции кристаллов  $CdI_2$  с примесями серебра и кадмия наблюдаются дополнительные полосы с максимумами при 680 и 700 nm соответ-

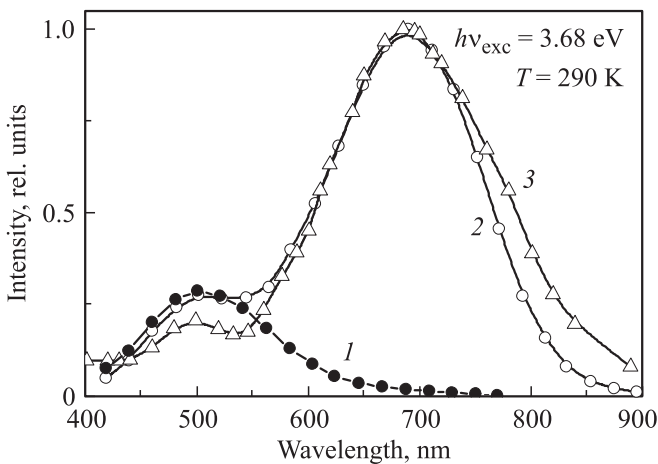


Рис. 1. Спектры люминесценции чистого CdI<sub>2</sub> (1) и кристаллов CdI<sub>2</sub>-Ag (2) и CdI<sub>2</sub>-Cd (3).

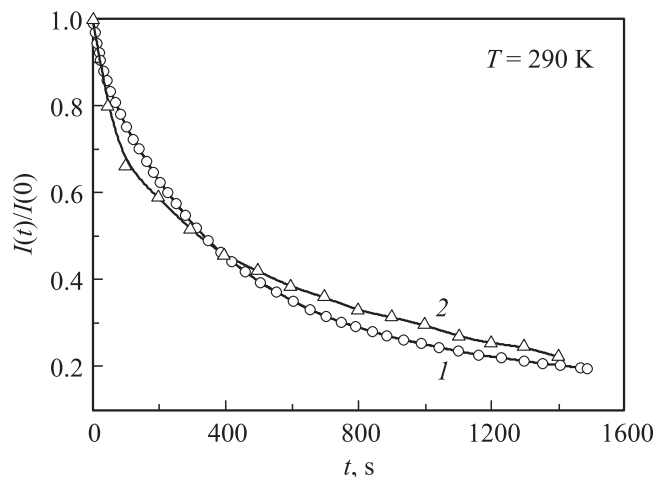


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности люминесценции кристаллов CdI<sub>2</sub>-Ag (1) и CdI<sub>2</sub>-Cd (2) при их облучении лазером ( $h\nu_{exc} = 3.68 \text{ eV}$ ). Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет по формуле (8).

ственно (рис. 1). Межзонное облучение исследуемых кристаллов (в случае CdI<sub>2</sub>-Ag со стороны металлической пленки) обуславливает уменьшение интенсивности длинноволновых полос. Типичные временные зависимости интенсивности  $I(t)$  приведены на рис. 2, из которого следует, что интенсивность уменьшается до определенного минимального значения  $I_{min}$ . Вследствие этого между облученными и необлученными участками возникает контраст в люминесцентном свете  $r = (I(0) - I_{min}) / (I(0) + I_{min})$ , значения которого составляют 0.6–0.8.

Выдержка облученных кристаллов в темноте на протяжении 5–7 h при комнатной температуре или их прогрев до  $T \geq 400 \text{ K}$  приводят к восстановлению интенсивности длинноволновых полос, причем изменения интенсивности свечения в циклах УФ-облучение–прогревание повторяются многократно.

### 3. Обсуждение результатов

3.1. Эмпирическая модель эффекта „усталости“ люминесценции. Уменьшение интенсивности длинноволнового свечения исследуемых кристаллов CdI<sub>2</sub> при неизменных условиях возбуждения связано с уменьшением концентрации излучательных центров. В рамках подходов, развитых в [16,17], будем считать, что при  $t = 0$  в кристалле существовало  $n_0$  центров свечения, а в процессе облучения исчезло  $n$  центров, так что в момент времени  $t$  излучают  $n_L$  центров

$$n_L = n_0 - n. \tag{1}$$

Количество центров, исчезнувших за время  $dt$  на глубине  $x$  от поверхности кристалла, описывается уравнением

$$dn(x, t) = -\sigma I(x)(n_0 - n)dt, \tag{2}$$

где  $\sigma$  — параметр, характеризующий сечение захвата процесса временной зависимости интенсивности свечения [ $\text{cm}^{-2}/\text{photon}$ ],

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \tag{3}$$

— профиль возбуждающего света в объеме кристалла,  $\alpha$  — коэффициент поглощения CdI<sub>2</sub>,  $I_0$  — интенсивность возбуждающего света на поверхности кристалла [ $\text{photon}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ].

Из уравнения (2) с учетом (3) и (1) получим следующее выражение для  $n(x, t)$ :

$$n(x, t) = n_0(1 - \exp[-\sigma I_0 t \exp(-\alpha x)]). \tag{4}$$

Анализ выражения (4) показывает, что при  $t \rightarrow \infty$   $n(x, t \rightarrow \infty) \rightarrow n_0$  и  $n_L = 0$ , т.е. центры свечения исчезают полностью. Этот вывод не согласуется с экспериментальными данными (рис. 2), которые указывают на исчезновение некоторой части центров. Поэтому выражение для  $n(x, t)$  необходимо записать в виде

$$n(x, t) = \beta n_0(1 - \exp[-\sigma I_0 t \exp(-\alpha x)]), \tag{5}$$

где  $\beta$  — параметр, характеризующий долю исчезнувших центров.

Из выражения (5) можно получить временную зависимость интенсивности длинноволновой люминесценции  $I(t)$  исследуемых кристаллов

$$I(t) = A \int_0^d I(x)n_L(x, t)dx = A \int_0^d I(x)[n_0 - n(x, t)]dx, \tag{6}$$

где  $A$  — константа, учитывающая квантовый выход свечения и площадь облучаемого участка кристалла.

С учетом (3) и (5) из соотношения (6) получим

$$I(t) = \frac{AI_0n_0}{\alpha} \left\{ (1 - \beta)[1 - \exp(-\alpha d)] + \frac{\beta}{\sigma I_0 t} [\exp(-\sigma I_0 t \exp(-\alpha d)) - \exp(-\sigma I_0 t)] \right\}. \tag{7}$$

В случае сильного поглощения ( $\alpha d \gg 1$ ), реализуемого в нашем случае, формула (7) имеет следующий вид:

$$I(t) = \frac{AI_0n_0}{\alpha} \left[ 1 - \beta + \frac{\beta}{\sigma I_0 t} [1 - \exp(-\sigma I_0 t)] \right]. \quad (8)$$

Полученное выражение для временной зависимости свечения содержит эмпирические параметры  $\beta$  и  $\sigma$ , которые можно получить из сравнения экспериментальной и рассчитанной зависимостей  $I(t)$ . В частности, при  $t = 0$  и  $t \rightarrow \infty$  из (8) получим

$$\frac{I(t \rightarrow \infty)}{I(0)} \rightarrow 1 - \beta, \quad (9)$$

а значение  $\sigma$  находится аппроксимацией экспериментальной кривой (рис. 2) выражением (8).

Полученные таким образом значения параметров  $\sigma$  и  $\beta$  для исследуемых кристаллов приведены в таблице.

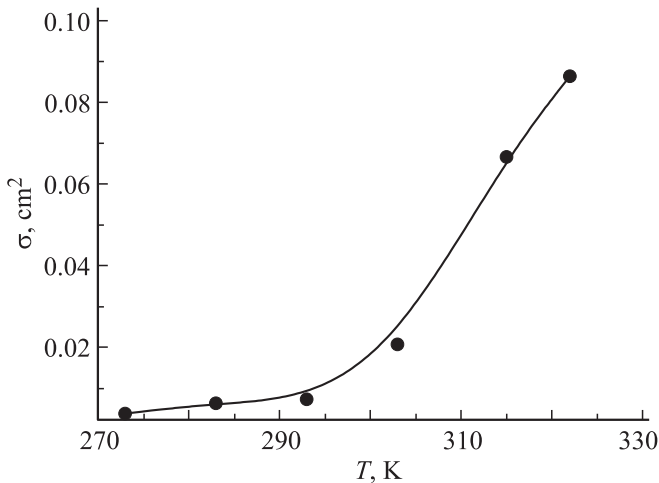


Рис. 3. Температурная зависимость  $\sigma$  для кристалла  $CdI_2-Cd$ .

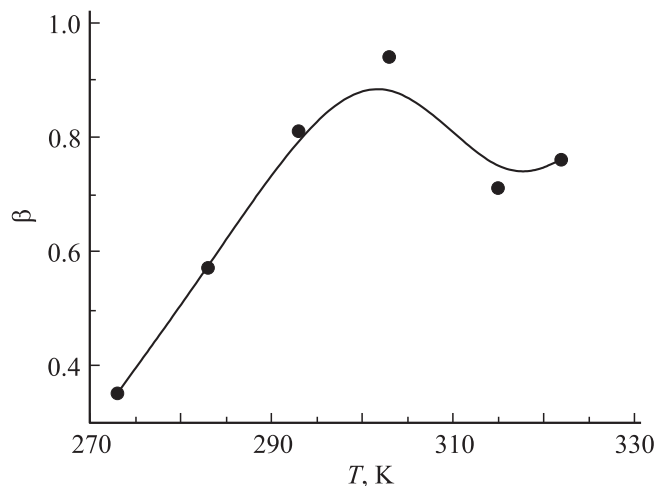


Рис. 4. Температурная зависимость  $\beta$  для кристалла  $CdI_2-Cd$ .

Параметры  $\sigma$  и  $\beta$  для кристаллов  $CdI_2-Ag$  и  $CdI_2-Cd$  при 290 К

Кристалл	$\sigma, cm^{-2}$	$\beta$
$CdI_2-Ag$	0.005	0.91
$CdI_2-Cd$	0.007	0.81

3.2. Температурные зависимости  $\sigma$  и  $\beta$ . Установлено, что значения параметров  $\sigma$  и  $\beta$  существенно зависят от температуры. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости  $\sigma$  и  $\beta$  для кристалла  $CdI_2-Cd$ . В случае  $CdI_2-Ag$  температурные изменения параметров  $\sigma$  и  $\beta$  маскируются более сильно выраженным эффектом фазообразования [18]. На температурной зависимости  $\sigma$  выделяется два участка: в интервале от 260 К до комнатной температуры значение  $\sigma$  слабо зависит от температуры ( $E_A = 0.23$  eV), тогда как при температурах, превышающих комнатную, значение  $\sigma$  вырастает приблизительно на порядок при нагревании до  $T = 325$  К с энергией активации 0.72 eV (рис. 3).

Более сложной является температурная зависимость величины  $\beta$ , для которой наблюдается слабо выраженный максимум при  $T \approx 310$  К (рис. 4). Поскольку величина  $\beta$  характеризует долю центров, исчезающих при УФ-облучении, из зависимости  $\beta(T)$  следует, что в  $CdI_2-Cd$  наиболее эффективно временная зависимость интенсивности люминесценции выражена при  $T = 300-310$  К.

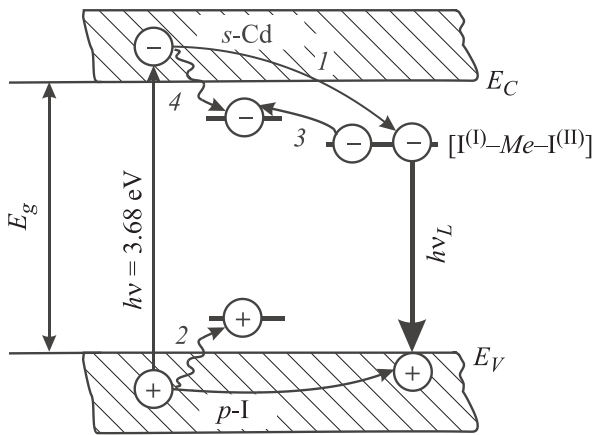
3.3. Модель электронных процессов, описывающая временную зависимость интенсивности люминесценции кристаллов  $CdI_2-Ag$  и  $CdI_2-Cd$ . Для объяснения эффекта временной зависимости интенсивности люминесценции исследуемых кристаллов необходимо учесть ряд факторов.

1. Длинноволновое свечение наблюдается только при  $T > 260$  К [9], т.е. при температурах, при которых  $CdI_2$  обладает  $p$ -типом проводимости [19]. Это свидетельствует о важной роли дырок в процессе излучательной рекомбинации иодида кадмия с примесями металлов.

2. Режим сильного возбуждения исследуемых кристаллов реализуется, когда количество квантов возбуждения соизмеримо с концентрацией центров свечения. Действительно, при межзонном лазерном возбуждении скорость генерации электронов и дырок  $g(x)$  в слое толщиной  $x$  и площадью  $S = 1$  cm<sup>2</sup> описывается выражением

$$g(x) = \alpha I_0 (1 - R) \exp(\alpha x),$$

где  $\alpha, R$  — коэффициенты поглощения и отражения  $CdI_2$  для  $h\nu = 3,68$  eV. В случае межзонных переходов  $\alpha(1 - R) \sim 10^4$ , поэтому при  $x = 3/\alpha$  получим  $g(x) \sim 10^{21}$  photon/(cm<sup>2</sup> · s).



**Рис. 5.** Схема электронных процессов, объясняющая эффект временной зависимости интенсивности длинноволновой люминесценции кристаллов CdI<sub>2</sub>-Ag и CdI<sub>2</sub>-Cd.

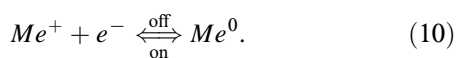
Внутренний квантовый выход длинноволновой люминесценции можно оценить с помощью выражения

$$\eta = \frac{w_r}{w_r + w_n} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_n^{-1}} \approx \frac{\tau_n}{\tau_r} \quad (\tau_n \ll \tau_r),$$

где  $w_r, w_n$  — вероятности радиационных и нерадиационных переходов,  $\tau_r \approx 10^{-6}$  s [11], поэтому для физически разумных значений  $\tau_n$  величина  $\eta \sim 10^{-3}$ . Следовательно,  $\eta g(x) \sim 10^{18}$ . Эта величина сравнима с концентрацией атомов примесей, которая в CdI<sub>2</sub>-Cd была равна  $\sim 10^{-2}$  mol.% ( $\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>).

3. В исследуемых кристаллах помимо центров свечения важную роль играют высокотемпературные электронные и дырочные уровни захвата, существование которых в CdI<sub>2</sub>-Ag обнаружено в [20].

С учетом этих факторов электронные процессы, приводящие к наблюдаемой временной зависимости интенсивности люминесценции, непротиворечиво объясняются в рамках зонной схемы (рис. 5). При межзонном возбуждении свободные электроны захватываются центром  $[I^{(I)}-Me-I^{(II)}]$  (процесс 1 на рис. 5) и рекомбинируют с дырками валентной зоны, что приводит к появлению длинноволновых полос свечения (переход  $h\nu_L$ ). Уход дырок из зоны рекомбинации вследствие локализации их на дырочных уровнях захвата (процесс 2) можно трактовать как „исчезновение“ центра свечения и, как следствие, невозможность излучательного перехода  $h\nu_L$ . Захват  $[I^{(I)}-Me-I^{(II)}]$ -центром только электронов приведет к образованию нейтрального атома  $Me^0$ . Этот процесс схематически можно описать реакцией



Образование  $Me^0$  приведет к „выключению“ ионной химической связи между атомом примеси и анионами решетки, что также эквивалентно исчезновению центра свечения.

Одновременно при межзонном облучении могут протекать процессы ионизации (например, по механизму Оже [19]) атомов  $Me^0$ , описанные реакцией (10), а также происходит образование свободных электронов и дырок, что приведет к восстановлению центров свечения. Для возникающих при этом неравновесных электронов, концентрация которых больше концентрации дырок, возможны два канала рекомбинации: излучательный переход  $h\nu_L$  и локализация на электронных уровнях захвата (процесс 3).

Таким образом, при межзонном облучении в кристаллах одновременно протекают процессы „исчезновения“ и „восстановления“ центров свечения. Режим сильного возбуждения приводит к тому, что восстановление центров свечения блокируется заполнением электронами уровней захвата, а установление динамического равновесия между ними обуславливает исчезновение не всех, а только определенной доли  $\beta$  центров свечения.

Восстановление свечения CdI<sub>2</sub>-Ag и CdI<sub>2</sub>-Cd после прогрева и/или выдержки в темноте в предложенной схеме объясняется в первую очередь освобождением электронов с уровней захвата. В таком случае открывается канал восстановления центров. Очевидно, что температурная зависимость  $\beta(T)$  обуславливается глубиной донорных уровней захвата, а уменьшение  $\beta$  при  $T > 300$  K можно связать с появлением дополнительного постоянно действующего канала безызлучательной рекомбинации электронов (процесс 4), который быстро „закрывается“ при низких температурах вследствие существования сильного режима возбуждения.

Предложенный механизм непротиворечиво объясняет временную зависимость интенсивности люминесценции исследуемых кристаллов CdI<sub>2</sub> при УФ-облучении, а его различная эффективность обуславливается параметрами центров захвата, в частности их глубиной и концентрацией. Из этого следует, что при выборе атомов активатора различной природы можно влиять на параметры процесса временной зависимости интенсивности люминесценции, в частности на контраст, который формируется при УФ-облучении, и время его сохранения. Этот эффект можно использовать для визуализации поля УФ-облучения.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы временные зависимости интенсивности длинноволновых полос люминесценции кристаллов CdI<sub>2</sub> с примесями серебра и кадмия. Предложена эмпирическая модель, описывающая уменьшение интенсивности люминесценции при межзонном облучении кристаллов и рассчитаны параметры (сечение захвата  $\sigma$  и доли исчезнувших при облучении центров  $\beta$ ), которые характеризуют эту модель. Исследованы температурные зависимости этих параметров для кристаллов CdI<sub>2</sub>-Cd. Предложена модель элек-

тронных процессов, в рамках которой непротиворечиво объясняются экспериментальные результаты.

## Список литературы

- [1] D. Herest, F. Voolless. *Opt. Lasers Eng.* **42**, 85 (2004).
- [2] M. Idrish Miah, J. Kasperczyk. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053 117 (2009).
- [3] M. Idrish Miah. *Opt. Mater.* **20**, 279 (2002).
- [4] M. Idrish Miah. *Opt. Mater.* **18**, 231 (2001).
- [5] А.В. Глосковский, М.Р. Панасюк, Л.И. Ярицкая, Н.К. Глосковская. *ФТТ* **45**, 3, 390 (2003).
- [6] H. Matsumoto, H. Nakagawa. *J. Lumin.* **18–19**, 1, 19 (1979).
- [7] А.Б. Лыскович, М.Р. Панасюк. *УФЖ* **27**, 138 (1982).
- [8] S. Kawabata, H. Nakagawa. *J. Lumin.* **126**, 1, 48 (2007).
- [9] И.М. Болеста, И.В. Китык, В.И. Ковалиско. *ФТТ* **36**, 12, 3537 (1994).
- [10] I. Bolesta, I. Kityk, V. Kovalisko. *Phys. Status Solidi A* **147**, K53 (1995).
- [11] И.М. Болеста, И.В. Китык, В.И. Ковалиско, Р.М. Турчак. *УФЖ* **39**, 11–12, 1084 (1994).
- [12] И.М. Болеста, И.В. Китык. *ФТТ* **36**, 6, 1632 (1994).
- [13] I. Bolesta, I. Kityk, V. Kovalisko, R. Turchak. *Rad. Eff. Def. Solids* **137**, 95 (1995).
- [14] I. Bolesta, I. Kityk, J. Filipecki, H. Zount. *Phys. Stat. Solidi B* **189**, 357 (1995).
- [15] I. Bolesta, O. Surby. *Phys. Stat. Solidi A* **168**, 189 (1998).
- [16] Б.Т. Коломиец, Т.Н. Мамонтова, А.В. Чернышов. *ФТП* **17**, 9, 708 (1983).
- [17] Т.Н. Мамонтова, А.В. Чернышов. *ФТП* **18**, 3, 536 (1984).
- [18] И.М. Болеста, А.В. Гальчинский, А.В. Футей. *Неорган. материалы* **30**, 8, 1042 (1994).
- [19] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. Выща шк., Львов (1982). 148 с.
- [20] С.С. Новосад, Б.М. Коливошка. *ФТТ* **51**, 6, 1072 (2009).