

УДК 535.37

©1994

## ОСОБЕННОСТИ ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ $CdI_2-PbI_2$

*Н.К.Глосковская, И.В.Китык, Л.И.Ярицкая*

Для кристаллической системы  $CdI_2-PbI_2$  с содержанием свинца от 0.16 до 9.6% проведен рентгеноструктурный анализ содержания различных кристаллических компонент, измерены спектры возбуждения и люминесценции при 90 К. Кроме того, получены спектры люминесценции 2H- и 4H-политипов  $PbI_2$  в области 1.6–3.1 eV. Для проведения оценок спектроскопии соответствующих центров в кристаллической системе  $CdI_2-PbI_2$  осуществлены самосогласованные расчеты, в которых для каждого из кристаллических компонент строилась расширенная элементарная ячейка. В качестве базиса выбраны валентные орбитали 5s, 5pCd; 5s, 5pI; 6s, 6pPb. Сделан вывод о том, что обусловленные примесью свинца активаторные центры люминесценции в кристаллической системе  $CdI_2-PbI_2$  имеют структуру прослоек 2H- и 4H-микрофазы  $PbI_2$ ; при содержании примеси более 10 mol% преобладающими становятся включения 4H- $PbI_2$  в кристаллической решетке 4H- $CdI_2$ .

Исследование твердых растворов привлекает к себе внимание в связи с возможностью создания материалов с контролируемым изменением физических свойств. Слоистые кристаллы представляют в этом отношении особенный интерес.

Исходя из фазовой диаграммы [1], общепринятым было представление о том, что соединения  $CdI_2$  и  $PbI_2$  образуют твердые растворы замещения, что согласуется с близостью параметров кристаллической решетки:  $a = 4.24$ ,  $c = 6.84$  Å для  $CdI_2$  и  $a = 4.56$ ,  $c = 6.96$  Å для  $PbI_2$  при одинаковом структурном типе решеток.

Исследования спектров комбинационного рассеивания [2] показали, что твердые растворы  $Pb_xCd_{1-x}I_2$  при  $x > 0.1$  образуются путем перемешивания слоев исходных материалов.

В работе [3] нами было высказано предположение о возможности образования в таких твердых растворах при  $10^{-7} \leq x < 0.1$  центров люминесценции в виде прослоек типа 2H- $PbI_2$ . Данная работа является продолжением этих исследований.

Кристаллы для исследований выращивались методом Стокбаргера в запаянных ампулах. В шихту  $CdI_2$  при выращивании кристаллов вводилось 1, 2, 5 и 10 mol%  $PbI_2$ . Общее количество свинца в выращенных кристаллах контролировалось с помощью микрорентгеновского микроанализатора MRA-12 C с точностью не менее  $10^{-4}\%$ . Контроль содержания различных кристаллических компонент осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-05. При этом идентификация проводилась по наличию рефлексов, соответствующих  $Cd_xPb_{1-x}I_2$ ,  $PbI_2$ ,  $CdI_2$ . Отмечалось, что с увеличением концен-

традии примеси  $PbI_2$  в выращенных кристаллах возрастает относительное количество вошедшего в кристалл свинца: для первого кристалла эта величина составила 0.16%, для последнего — 9.6%. Установлено, что в среднем треть встроившегося в кристалл свинца находится в виде соединения  $PbI_2$ .

Образцы для исследований представляли собой естественные сколы кристаллов. Спектры возбуждения регистрировались при помощи монохроматора ДМР-4 и светофильтров. Источником возбуждения служила лампа ДКсЭл-500. Спектры люминесценции исследовались на установке с монохроматорами ДМР-4 и УМ-2.

При расчетах кластерным методом выбирался молекулярный фрагмент монокристаллов  $CdI_2$ , легированных свинцом. При этом выбирались два типа центров в зависимости от рентгеноструктурных данных. Для первого типа рассматривались отдельные монокристаллы  $PbI_2$ , внедренные в межслоевое пространство. Для второго типа рассматривались отдельные ионы свинца. Вклад каждого из типов строился в зависимости от рентгеноструктурных данных. При этом строился структурный базисный фрагмент, в котором число ближайших координационных сфер изменялось в пределах от трех до пяти. Учет взаимодействия выбранного кластера с оставшимися атомами решетки осуществлялся по теории возмущений. Размеры соответствующего секулярного уравнения в методе сильной связи колебались в пределах от  $28 \times 28$  до  $135 \times 135$ . Учет экранировок (пуассоновской поправки и слэтеровского обмена) осуществлялся по заряду. При этом в рамках кластера осуществлялись поправки, связанные с неоднородностью замещения.

Главным критерием выбора того или иного кластера служил кристаллохимический принцип, позволивший отделить вклад ближкодействующих и дальнедействующих сил по методике, подробно описанной в [4-6]. В начале расчетов межкластерным взаимодействием пренебрегали. Однако при увеличении концентрации кластеров происходило их дальнейшее перекрытие, которое вело к некоторой делокализации соответствующих кластерных волновых функций. При этом предполагалась равномерность размещения кластеров. Для лучшей сходимости валентные орбитали предварительно ортогонализировались к остальным функциям. За счет значительного ван-дер-ваальсовского взаимодействия интегралами переноса в методе ЛКАО пренебрегали. При этом преимущественно учитывались связи  $5p_z I - 6s, pPb$ , а также  $5s I - 5s Pb$  и по теории возмущений орбитали  $5p Cd, 4d Cd, 5s Cd$ . Учет возбужденных состояний осуществлялся до  $6s, pCd, 6p I, 6s, pPb$  орбиталей включительно, самосогласование осуществлялось по эффективным зарядам, экранировка осуществлялась с помощью кулоновского и обменно-корреляционного слэтеровского потенциалов в приближении локальной плотности

$$V_{scr}(r) = -\frac{2}{r} \int_0^r \sigma(r') dr' - 2 \int_r^\infty \sigma(r') dr' / r' - 6 \left[ -\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}, \quad (1)$$

где

$$\sigma(r) = - \sum_{\lambda'} \rho(\lambda') [Rn\lambda'(r)]^2,$$

$Rn\lambda'$  — радиальная функция, определяемая согласно [7];  $\rho(r)$  — электронная плотность.

Матричные элементы имели вид

$$\langle \chi_{k,q} | H - E(\mathbf{k}) | \chi_{k,q'} \rangle = [E_a - E(\mathbf{k})] \sigma_{qq'} + \sum_{\tau_q \neq 0} \exp(-i\mathbf{k}\tau_q) S_{qq'} + B_{qq'} + \sum_{\tau_q \neq 0} \exp(-i\mathbf{k}\tau_q) A_{qq'}$$

где

$$S_{qq'} = \langle k | r', \mathbf{r} + \mathbf{l} - \mathbf{l}' \rangle, \quad B_{qq'} = \langle n | V(\mathbf{r}) - v_a(r) | n' \rangle,$$

$$A_{qq'} = \langle n | V(\mathbf{r}) - v_a(r) | n', \mathbf{r} + \mathbf{l} - \mathbf{l}' \rangle,$$

$\tau_q$  — векторы трансляции;  $\mathbf{r}'$  — радиус-векторы в элементарной ячейке;  $E_a$  — энергия атомного терма;  $q, q'$  — орбитали перекрывающихся атомов;  $V(\mathbf{r})$  — сумма потенциалов, действующих на атом  $a$  с потенциалом  $v_a(r)$ .

Использование теоретико-группового анализа позволяло значительно сократить размеры соответствующей эрмитовой матрицы. Для большинства исследуемых соединений они не превышали  $25 \times 25$ . Поскольку концентрация свинца не превышала 10% в весовом соотношении, а  $\text{PbI}_2$  помещали в две октаэдрические ван-дер-ваальсовские пустоты в  $\text{CdI}_2$ , мы рассматривали поведение активаторных уровней в локальном приближении, т.е. пренебрегали дисперсией  $E(\mathbf{k})$ . Для расчетов электронной плотности  $\rho(r)$  осуществлялось суммирование по 16 специальным точкам зоны Бриллюэна. Хорошая стабилизация (до 0.2 eV) получалась при общем количестве базисных блоховских функций до 258. Диагонализация проводилась  $QL$ -методом.

На следующем этапе учитывалось электрон-фононное возмущение активаторных центров по методике, описанной в [8]. При этом суммирование проводилось более чем в 8600 точках зоны Бриллюэна.

На рис. 1,а приведены результаты теоретически рассчитанных спектров поглощения кристаллов системы  $\text{CdI}_2 - \text{PbI}_2$  с различным содержанием примеси свинца (для  $T = 300$  К). В эксперименте нами использована более чувствительная люминесцентная методика. На рис. 1,б приведены спектры возбуждения свечения в области 1.78 eV (кривая 1) и 1.87 eV (кривая 2) для кристалла  $\text{CdI}_2$  с максимальной концентрацией примеси свинца при 90 К. Кроме интенсивного максимума возбуждения в области 3.06 eV, который присутствует на обеих кривых, наблюдаются также максимумы в областях 2.66 eV (кривая 1) и 2.85 eV (кривая 2), положение которых с учетом температурного смещения хорошо согласуется с теоретическими данными (кривая 5 на рис. 1,а).

О совпадении теоретических расчетов с экспериментальными результатами свидетельствует также наличие неэлементарной полосы поглощения в области 3.17–3.21 eV (кривая 2 на рис. 1,а), свойства которой подробно описаны авторами [9].

Таким образом, сравнение экспериментально полученных спектров поглощения [3] и возбуждения (рис. 1,б) кристаллов  $\text{CdI}_2 - \text{PbI}_2$  с теоретически рассчитанными (рис. 1,а) свидетельствует о их хорошем

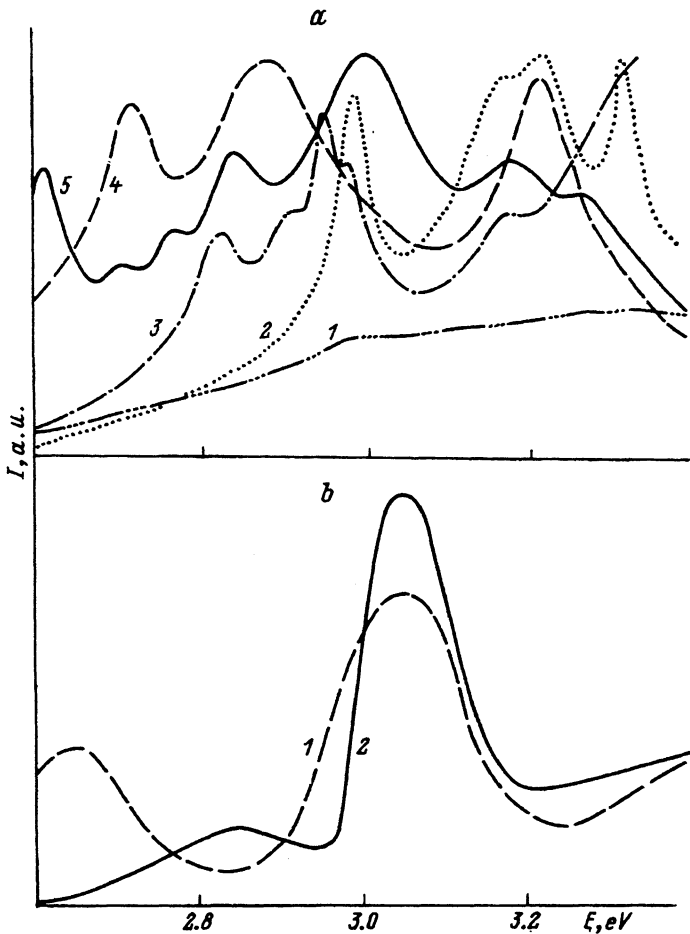


Рис. 1. а) Теоретически рассчитанные спектры поглощения кристаллов  $\text{CdI}_2$  (1),  $\text{CdI}_2-0.0016\text{PbI}_2$  (2),  $\text{CdI}_2-0.007\text{PbI}_2$  (3),  $\text{CdI}_2-0.029\text{PbI}_2$  (4),  $\text{CdI}_2-0.096\text{PbI}_2$  (5). б) Спектры возбуждения люминесценции кристаллов  $\text{CdI}_2-0.096\text{PbI}_2$  при 90 K (1 —  $E = 1.78$ , 2 — 1.87 eV).

соответствии. Вместе с тем следует отметить, что величина коэффициента поглощения в области  $E < 2.9$  eV на эксперименте оказалась значительно ниже коэффициентов поглощения активаторных полос в области  $E > 2.9$  eV. В теоретических расчетах эти коэффициенты соизмеримы, очевидно, вследствие того, что не было учтено межконфигурационное взаимодействие.

Поскольку в работе [3] нами было высказано предположение о связи активаторных полос поглощения и возбуждения в системе  $\text{CdI}_2-\text{PbI}_2$  с прослойками фазы  $\text{PbI}_2$  и проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил это, мы сравнили полученные нами спектры кристаллов  $\text{CdI}_2-\text{PbI}_2$  со спектрами ультратонких слоев  $\text{PbI}_2$  [10].

В пленках  $\text{PbI}_2$  толщиной между 10.5 и 24.5 Å авторы [10] наблюдали появление полосы поглощения 2.62 eV при 100 K, которую сопоставили с экситонным образованием в двух слоях  $\text{PbI}_2$ . Экспериментальное

значение максимума полосы возбуждения (кривая 1 на рис. 1, *b*) соответствует 2.66 eV (90 K). Полученное нами из теоретических расчетов (кривая 5 на рис. 1, *a*) положение низкоэнергетической полосы поглощения при 300 K составляет 2.62 eV. Учитывая температурное смещение полосы поглощения, а также влияние кристаллического поля решетки CdI<sub>2</sub>, мы предположили, что наиболее низкоэнергетическая полоса возбуждения (поглощения) в кристаллах CdI<sub>2</sub> с большой концентрацией PbI<sub>2</sub> может соответствовать экситонному образованию в двух слоях PbI<sub>2</sub>, описанному авторами [10].

Специфика исследуемых нами объектов состоит в том, что кристаллическая структура матрицы CdI<sub>2</sub> соответствует 4*H*-гексагональной упаковке, а наиболее стойким политипом PbI<sub>2</sub> является 2*H*-политип. Поэтому следующим встал вопрос о политипном составе этого двухслоевого образования PbI<sub>2</sub> в решетке CdI<sub>2</sub>, для решения которого нами были проведены сравнения люминесцентных характеристик исследуемых кристаллов CdI<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub> со спектрами люминесценции 2*H*- и 4*H*-политипов PbI<sub>2</sub>.

Из работы [11] известно, что фазовый переход 2*H* → 4*H*-PbI<sub>2</sub> можно осуществить термическим способом. Изменение люминесцентных свойств кристаллов PbI<sub>2</sub> при этом представлено на рис. 2, *b*. Видно, что спектр люминесценции исходного кристалла 2*H*-PbI<sub>2</sub> представлен в основном полосой 1.82 eV (кривая 1); политип 4*H*-PbI<sub>2</sub> (кривая 2) имеет характерную полосу фотолюминесценции 2.14 eV. Появление полосы 2.10 eV при термической обработке кристаллов PbI<sub>2</sub> наблюдали и авторы [12].

На рис. 2, *a* представлены спектры люминесценции кристаллов с различным содержанием PbI<sub>2</sub>. Характерной особенностью спектров кристаллов с меньшим содержанием PbI<sub>2</sub> является наличие двух полос люминесценции в области 2.21 и 1.86 eV (кривая 1 на рис. 2, *a*) при

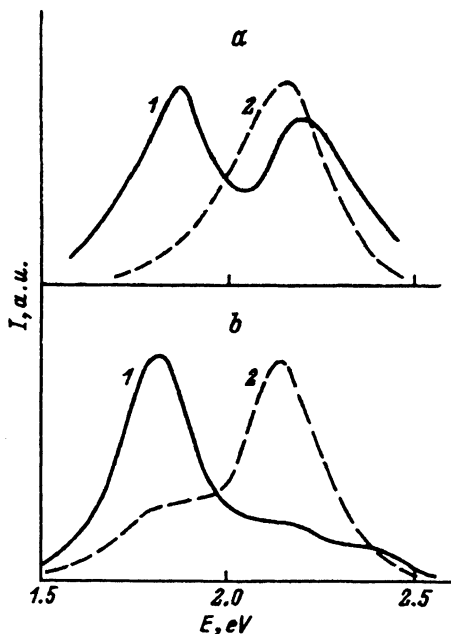


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов:  
*a*) CdI<sub>2</sub>-0.029PbI<sub>2</sub> (1), CdI<sub>2</sub>-0.096PbI<sub>2</sub> (2);  
*b*) 2*H*-PbI<sub>2</sub> (1), 4*H*-PbI<sub>2</sub> (2) при возбуждении  $E = 3.26$  eV при 90 K.

возбуждении в пределах низкоэнергетической активаторной полосы. При этих же условиях в спектрах фотолюминесценции кристаллов с большим содержанием  $PbI_2$  наблюдается одна полоса люминесценции 2.16 eV (кривая 2 на рис. 2,а).

Сравнение результатов люминесцентных исследований (рис. 2,а, б) позволяет заключить, что прослойка фазы  $PbI_2$  при малом содержании их в кристаллах  $CdI_2$  может иметь структуру 2H-политипа; при возрастании содержания  $PbI_2$  в матрице 4H- $CdI_2$  микрофаза  $PbI_2$  встраивается в виде 4H-политипа.

Таким образом, в результате оптико-люминесцентных и рентгено-структурных исследований кристаллов  $CdI_2-PbI_2$  и сравнения их данных с теоретически рассчитанными спектрами поглощения и люминесцентными характеристиками 2H- и 4H-политипов  $PbI_2$  сделан вывод о том, что обусловленные примесью свинца активаторные центры люминесценции в кристаллической системе  $CdI_2-PbI_2$  имеют структуру прослоек 2H- и 4H-политипов микрофазы  $PbI_2$ ; при содержании примеси более 10 mol% преобладающими становятся включения 4H- $PbI_2$  в кристаллической решетке 4H- $CdI_2$ .

### Список литературы

- [1] Белоцкий Д.П., Сушкевич Т.Н., Лютер Я.А. // Неорг. материалы. 1974. Т. 10. № 10. С. 1899.
- [2] Артамонов В.В., Валах М.Я., Корнейчук В.А. и др. // УФЖ. 1982. Т. 27. № 7. С. 1046-1050.
- [3] Глосковская Н.К., Ярицкая Л.И., Турчак Р.М. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 3. С. 364-366.
- [4] Китык И.В. // УФЖ. 1991. Т. 36. № 7. С. 1014-1023.
- [5] Китык И.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1826-1833.
- [6] Dovgii Ya.O., Kityk I.V. // Phys. Stat. Sol. 1991. V. 166B. N 2. P.395-402.
- [7] Herman F., Skillman S. Atomic Structure Calculation. N.Y., 1963.
- [8] Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.О. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 3. С. 529-534.
- [9] Goto T., Ueta M. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. N 6.
- [10] Goto T., Maeda J. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. N 10. P. 3710-3714.
- [11] Blonskii I.V., Mizrukhin L.V., Tischenko V.V. // Phys. Stat. Sol. 1980. V. 57. N 2. P. K113-K117.
- [12] Baltog I., Constantinescu M., Ghita C., Ghita L. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 27. P. K39-K41.

Львовский государственный  
университет им. И.Франко

Поступило в Редакцию  
12 июля 1993 г.  
В окончательной редакции  
6 декабря 1993 г.