

УДК 535.37: 548.00

©1994

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР Me-CdI_2 ($\text{Me}=\text{Ag}, \text{Au}$)

И.М.Боле́ста, И.В.Киты́к, В.И.Ковали́ско

Исследованы спектральные и температурные характеристики люминесценции и генерации второй гармоники гетероструктур Me-CdI_2 , формируемых при напылении металлических пленок серебра и золота на базисные плоскости слоистых кристаллов иодистого кадмия. Возникновение новых полос свечения гетероструктур в длинноволновой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 650-700 \text{ nm}$ а также изменение их нелинейно-оптических свойств объясняются в рамках модели, предполагающей диффузию атомов металлов в решетку CdI_2 и их локализацию в октаэдрических (тетраэдрических) пустотах ван-дер-ваальсовых щелей слоистых кристаллов, а также возникновение химической связи между атомами металла и решеточными атомами иода. Образующиеся вследствие этого комплексы типа $[\text{Me}_n]$ ($n = 4, 6$) обуславливают возникновение длинноволновой люминесценции гетероструктур, а перераспределение плотности заряда вследствие образования связей Me-I изменяет ацентризм решетки $4H-\text{CdI}_2$, проявляющийся, в свою очередь, в изменении величины сигнала генерации второй гармоники.

В работах [1,2] нами обнаружены и исследованы аномальные концентрационные и температурные зависимости оптических и нелинейно-оптических характеристик кристаллов иодистого кадмия с контролируемым отклонением от стехиометрии в сторону увеличения сверхстехиометрического кадмия (Cd_i) в пределах $10^{-5}-10^{-1} \text{ mol.}\%$. Исходя из структурных особенностей CdI_2 , можно полагать, что атомы сверхстехиометрического кадмия Cd_i с наибольшей вероятностью будут локализоваться в октаэдрических и (или) тетраэдрических пустотах ван-дер-ваальсовых щелей слоистых кристаллов. Поэтому CdI_2-Cd_i можно рассматривать как интеркалированную металлическим кадмием систему на основе слоистых кристаллов иодистого кадмия, формируемую в процессе роста кристаллов. Можно полагать также, что подобные изменения оптических и нелинейно-оптических характеристик должны наблюдаться при локализации иных атомов металлов в ван-дер-ваальсовых щелях слоистых кристаллов, т.е. рассматривать эти изменения, в первую очередь, как свойство кристаллической матрицы, а не сверхстехиометрических атомов Cd_i .

Для подтверждения сделанного предположения нами исследованы люминесценция и нелинейно-оптические характеристики гетероструктур типа Me-CdI_2 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Au}$). Выбор объектов исследования обусловливался, в первую очередь, подобием внешних z -оболочек атомов Ag, Au и атомов Cd , а также большими коэффициентами диффузии серебра и золота. При этом предполагалось, что атомы металлов, диффундируя в решетку CdI_2 , будут локализоваться преимущественно в ван-дер-ваальсовых щелях.

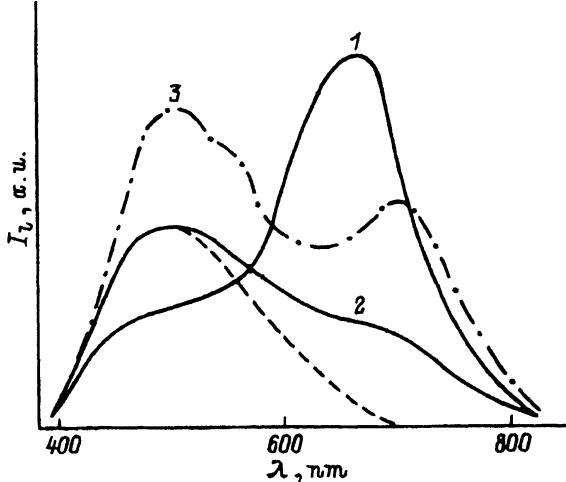


Рис. 1. Спектры люминесценции гетероструктур Ag-CdI_2 (1) и Au-CdI_2 (2,3), измеренные при 290 (1,2) и 245 К (3). Штриховая кривая — спектр свечения кристаллов CdI_2 при 290 К. $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ нм}$.

Гетероструктуры Me-CdI_2 формировались термическим напылением пленок металла толщиной $\sim 100 \text{ нм}$ на базисные (0001) плоскости монокристаллических пластин, с толщиной $\sim 0.5 \text{ нм}$. Микронзондовый анализ гетероструктур указывает на неравномерное распределение металлов по поверхности пластин, особенно заметное в случае Ag-CdI_2 . Это объясняется способностью серебра коагулировать в крупные частицы и их локализацией в местах, связанных с макродефектами поверхности (ступеньки скола, обрывы плоскостей, выходы дислокаций и др.). Люминесценция гетероструктур возбуждалась со стороны металла светом азотного лазера ЛГИ-21, энергия квантов которого ($h\nu = 3.68 \text{ eV}$) была больше ширины запрещенной зоны 4H-CdI_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$ при $T = 290 \text{ К}$) [3,4]. Нелинейно-оптические характеристики исследовались по методике, описанной в работе [2].

При зона-зонном возбуждении кристаллов CdI_2 наблюдается их свечение в широкой области спектра с максимумом при 500 нм . Нанесение пленки металла на поверхность CdI_2 приводит к возникновению дополнительных длинноволновых полос с максимумом при 680 нм (для гетероструктуры Ag-CdI_2) и 700 нм (для гетероструктуры Au-CdI_2) (рис. 1). Длинноволновая люминесценция гетероструктур Me-CdI_2 наблюдается только при их возбуждении со стороны металла. Полоса свечения в длинноволновой области гетероструктуры Ag-CdI_2 является доминирующей в спектре, а ее интенсивность сильно зависит от времени, прошедшем после нанесения пленки серебра на поверхность кристаллов, достигая насыщения по истечении $\sim 70 \text{ ч}$.

Временная зависимость интенсивности этой люминесценции Ag-CdI_2 содержит два участка, которые описываются степенными зависимостями вида $t^{1/4}$ и $t^{1/2}$. Это свидетельствует, в частности, о диффузионном механизме увеличения концентрации центров свечения гетероструктуры Ag-CdI_2 на второй стадии.

Свечение гетероструктур Au-CdI_2 в длинноволновой области гораздо слабее по сравнению с собственной люминесценцией CdI_2 , а полоса с максимумом при 700 нм выделяется только в температурном диапазоне $200\text{--}250 \text{ К}$ (рис. 1, кривые 2,3). Кроме этого, при $T < 250 \text{ К}$ в спектрах Au-CdI_2 выделяется дополнительная полоса с максимумом в области 560 нм (рис. 1, кривая 3).

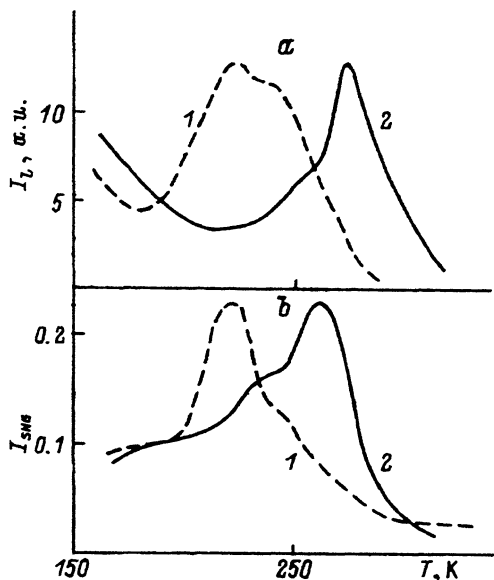


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности длинноволновых полос люминесценции (а) и генерации второй гармоники (б) гетероструктур Ag-CdI_2 (1) и Au-CdI_2 (2).

Исследование температурных зависимостей интенсивности длинноволновых полос свечения гетероструктур Me-CdI_2 показывает, что эта люминесценция наиболее интенсивна в области 200–300 К (рис. 2, а). При этом в зависимостях $I_l(T)$ выделяются максимумы при ~ 225 и ~ 250 К (в случае Ag-CdI_2) и ~ 250 и ~ 270 К (в случае Au-CdI_2).

Исследование интенсивности генерации второй гармоники I_{SHG} гетероструктур Me-CdI_2 указывает на увеличение сигнала I_{SHG} по сравнению с чистыми кристаллами CdI_2 . При этом величина сигнала I_{SHG} существенно неодинакова при измерениях в различных точках поверхности гетероструктур. Изменение I_{SHG} гетероструктур связывается с диффузией атомов металла, а неоднородности величины сигнала коррелируют с данными микроанализа и отражают, по-видимому, неравномерное распределение металлов по поверхности гетероструктуры и, соответственно, неодинаковую концентрацию атомов Me в разных местах после их диффузии в решетку CdI_2 . В температурных зависимостях $I_{SHG}(T)$ наблюдаются максимумы в области 220–280 К, отсутствующие в аналогичных зависимостях чистых кристаллов CdI_2 (рис. 2, б). Сравнение температурных зависимостей интенсивности люминесценции $I_l(T)$ (рис. 2, а) и $I_{SHG}(T)$ (рис. 2, б) указывает на их качественное подобие. При этом локальные максимумы на зависимостях $I_{SHG}(T)$ для Ag-CdI_2 наблюдаются при тех же температурах (225 и ~ 250 К), что и в зависимости $I_l(T)$. Для гетероструктур Au-CdI_2 температуры максимумов I_{SHG} смещены примерно на 10 К в низкотемпературную область (~ 240 и 260 К).

Объяснение полученных экспериментальных результатов может быть выполнено с помощью модели, развитой для кристаллов $\text{CdI}_2\text{-Cd}$; [1,2]. Атомы Ag и Au , диффундируя в решетку слоистых кристаллов преимущественно вдоль ван-дер-ваальсовых щелей, будут локализоваться в октаэдрических и (или) тетраэдрических пустотах. Учитывая протяженный характер s -состояний Ag и Au , можно утвер-

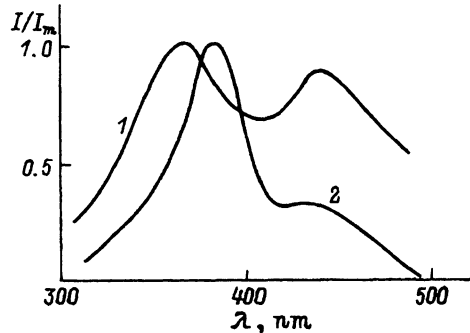


Рис. 3. Спектры возбуждения длинноволнового свечения (1) и спектральной чувствительности фотоэлектрического состояния (2) гетероструктур Ag-CdI₂ при T = 290 K.

ждать, что последние будут вступать в химическую связь с решеточными атомами иода, что приведет к образованию комплексов [MeI_n], n = 4, 6. Исходя из зонной структуры CdI₂ [5], а также учитывая меньший потенциал ионизации атомов Ag(6.49 eV) и Au(6.48 eV) по сравнению с атомами Cd(7.70 eV) [6], можно полагать, что существование таких комплексов будет обуславливать появление локальных уровней ниже дна зоны проводимости. Для подтверждения этого предположения нами исследовались спектры возбуждения люминесценции и фоточувствительности гетероструктур Ag-CdI₂. Сравнение спектров гетероструктур Ag-CdI₂ и кристаллов CdI₂ свидетельствует о существовании дополнительных полос в спектрах возбуждения длинноволновой люминесценции (при 440 nm) и спектральной чувствительности фотоэлектрического состояния при 425-430 nm (рис. 3). Поэтому возникновение длинноволновой люминесценции гетероструктур Me-CdI₂ логично объясняется рекомбинацией электронов и дырок на [MeI_n]-уровнях при зона-зонном возбуждении. Одновременно фоточувствительность Ag-CdI₂ в области 425-430 nm обусловлена дрейфом дырок вследствие переходов электронов из валентной зоны на уровни комплексов [MeI_n] (n = 4, 6) по аналогии с фоточувствительностью CdI₂-Cd; [7].

Локализация атомов Me в ван-дер-ваальсовых щелях CdI₂ кроме образования [MeI_n]-комплексов увеличивает также ацентризм решетки. Увеличение ацентризма связано, в первую очередь, с наличием дополнительных атомов Me в решетке, а также с перераспределением электронной плотности вследствие существования химической связи между атомами Me и решеточными атомами иода. Увеличение ацентризма решетки логически объясняет увеличение интенсивности генерации второй гармоники гетероструктур Me-CdI₂ по сравнению с чистыми кристаллами.

Для объяснения температурной зависимости I_l(T) и I_{SHG}(T) в области 200-300 K в рамках предложенной модели необходимо учитывать следующие факторы. Существование двух максимумов в температурных зависимостях свидетельствует, вероятно, о существовании двух типов комплексов [MeI_n] (n = 4, 6), связанных с локализацией атомов Me в октаэдрических и (или) тетраэдрических пустотах или в двух структурно-неэквивалентных октаэдрических пустотах решетки 4H-политипа CdI₂ [5]. Исходя из природы нелинейно-оптических эффектов, можно полагать, что существование комплексов [MeI_n] (n = 4, 6) должно приводить к увеличению агармонизма колебаний решетки CdI₂,

возможно, из-за возникновения дополнительных силовых констант, характерных для этих комплексов. Кроме этого, $[MeI_n]$ -комплексы могут существенно изменять спектр изгибных колебаний слоистых кристаллов CdI_2 вследствие «сшивания» атомами металлов двух соседних тройных слоев типа I-Cd-I. Детальное описание температурных зависимостей будет дано в отдельной работе.

Таким образом, локализация атомов металлов Ag и Au в ван-дер-ваальсовых щелях слоистых кристаллов существенно влияет на оптические и нелинейно-оптические характеристики кристаллов CdI_2 и их температурные зависимости. Эти изменения связываются с вступлением атомов металла в химическую связь с решеточными атомами иода, т.е. образованием комплексов $[MeI_n]$, $n = 4, 6$. С учетом литературных данных ^[1,5] можно полагать, что такие изменения свойств должны быть характерны и для других широкозонных слоистых кристаллов при их интеркалировании атомами металла.

Авторы благодарны А.В. Гальчинскому за измерение спектральной фоточувствительности и В.М. Абрамовичу за помощь в исследовании нелинейно-оптических свойств гетероструктур.

Список литературы

- [1] Болеста И.М., Китык И.В., Турчак Р.М. // УФЖ. 1994. Т. 39. № 6.
- [2] Болеста И.М., Китык И.В., Турчак Р.М. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 6. С. 1632-1635.
- [3] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. Львов: Вища шк., 1982. 148 с.
- [4] Болеста И.М., Ковалиско В.И., Савицкий И.В., Футей А.В., Кемпнык В.И. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 1. С. 20-22.
- [5] Coehoorn R., Sawatzky G.A., Haas C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 10. P. 6739-6754.
- [6] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М.: Мир, 1983. С. 381.
- [7] Болеста И.М., Гальчинский А.В., Китык И.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. В печати.

Львовский

государственный университет

Поступило в Редакцию
12 мая 1994 г.