

## Примесные зоны в кристаллической системе $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$

© А.В. Глосковский, М.Р. Панасюк, Л.И. Ярицкая, Н.К. Глосковская

Львовский национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

E-mail: nglos@bigfoot.com

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2002 г.)

Исследованы спектры поглощения, фото- и темновая проводимости системы  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  в температурном интервале 4.2–300 К, а также температурный ход фотолюминесценции, спектры инфракрасной стимуляции фотолюминесценции и индуцированной фотопроводимости при 4.2 К.

Интерпретация результатов проведена исходя из модели активаторного центра в виде микрофазового включения  $\text{PbI}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$ . Предложена энергетическая схема этой кристаллической системы, в которой существенную роль играет узкая зона микрофазы  $\text{PbI}_2$ , генетически связанная с метастабильным  $^3P_0$ -уровнем свинца.

Слоистые системы являются объектами пристального внимания современной физики полупроводников. В интегральной электронике используются искусственно создаваемые слоистые структуры, свойства которых относительно легко поддаются управлению внешними воздействиями. Особый научный и прикладной интерес представляют исследования систем с естественной слоистостью.

Кристаллическая система  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  образуется из слоистых соединений одинакового структурного типа с близкими параметрами решеток:  $a = 4.24$  и  $4.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.84$  и  $6.96 \text{ \AA}$  для иодистого кадмия и иодистого свинца соответственно.

Начиная с первых исследований кристаллов иодистого кадмия внимание исследователей привлекла полоса поглощения в области 3.23 eV, характеризующаяся малой полушириной и температурной стабильностью спектрального положения. Авторы [1] приписали эту полосу электронным переходам в одной из полиморфных модификаций иодистого кадмия. В работе [2] доказана связь полосы 3.23 eV с примесью свинца в кристаллах иодистого кадмия и предложена модель  $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ ,  $E_u$ -перехода в ионах свинца, изоморфно замещающих кадмий в регулярных узлах кристаллической решетки иодистого кадмия, генетически связанного с  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -переходом в свободном ионе  $\text{Pb}^{2+}$ . Позже авторами [3] эта полоса была сопоставлена низкоэнергетическим состояниям  $^3E_u$  и  $^3A_{2u}$  иона свинца, соответствующим  $^3P_1$ -уровню свободного иона  $\text{Pb}^{2+}$ . В работе [4] была предложена модель донорно-акцепторной пары; авторами [5] установлена связь этой полосы с линейными дефектами структуры кристалла.

Исследования спектров комбинационного рассеяния привели авторов [6] к выводу о том, что при образовании кристаллической системы  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{I}_2$  для  $0.1 < x < 1$  слои иодистого кадмия и иодистого свинца встраиваются, не перемешиваясь, причем это свойство является характерным для большинства слоистых систем. При  $x < 0.1$  нами [7,8] предложена модель островкового центра в виде прослойки фазового включения  $2H\text{-PbI}_2$

в кристаллическую решетку  $4H\text{-CdI}_2$ ; для полосы 3.23 eV выдвинута модель экситонного перехода  $A_4^+ \rightarrow A_{5+6}^-$  в  $\text{PbI}_2$ , возмущенного кристаллическим полем решетки иодистого кадмия.

Данная работа является продолжением исследований [7–9]. Нами изучены спектры поглощения, фото- и темновая проводимости системы  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  в температурном интервале 4.2–300 К, температурный ход фотолюминесценции (ФЛ), спектры ИК-стимуляции ФЛ и индуцированной проводимости при 4.2 К, предложена энергетическая схема кристаллической системы  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  при 4.2 К.

### 1. Методика эксперимента

Кристаллы для исследования выращивались методом Стокбаргера в вакуумированных ампулах. В шихту  $\text{CdI}_2$  вводилась примесь  $\text{PbI}_2$  в количестве, не превышающем 10 mol.%. Из выращенных кристаллов по плоскости спайности выкальвались образцы размером  $5 \times 10 \times 0.15 \text{ mm}$ .

Спектры поглощения кристаллов в области температур 4.2–300 К измерены при помощи монохроматора МДР-12. При исследовании фотопроводимости (ФП) кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-1000; необходимая длина волны возбуждающего света выделялась с помощью монохроматора СФ-4. Галлий-индиевые контакты наносились на поверхность кристалла, величина напряжения внешнего электрического поля изменялась в интервале от 100 до 250 В. Фототок фиксировался в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси с помощью электрометра В7-30.

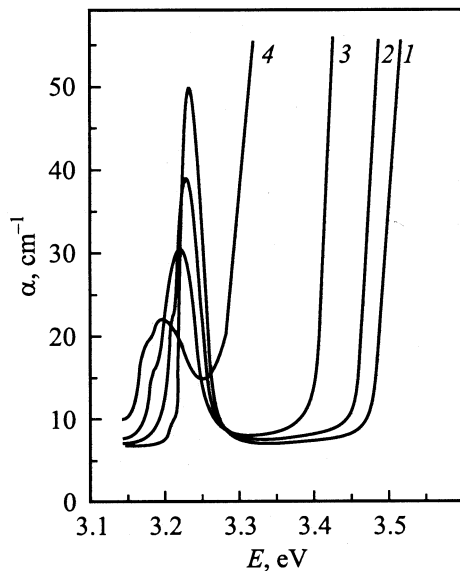
При исследовании спектров ИК-стимуляции ФЛ и индуцированной проводимости разложение в спектр стимулирующего света производилось монохроматором спектрофотометра СФ-4, источником света служила лампа накаливания мощностью 300 W с кварцевым баллоном, нормирование спектра производилось с помощью термобатарей.

## 2. Результаты эксперимента

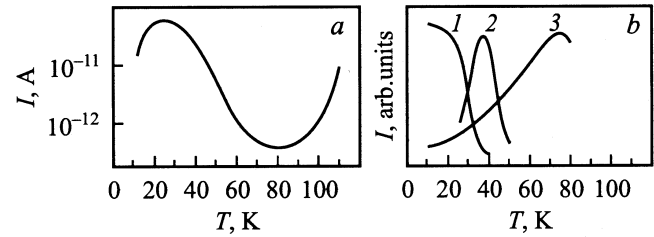
На рис. 1 представлены спектры поглощения кристалла  $CdI_2-10^{-3}$  mol.%  $PbI_2$  (в шихте) при температурах 4.2, 77, 108 и 208 К (кривые 1–4 соответственно). Край собственного поглощения  $CdI_2$  связывается с прямыми зона-зонами переходами. Полоса поглощения в области 3.23 eV неэлементарна, положение максимума и полуширина ее изменяются с температурой. Из рисунка видно, что при температуре 208 К (кривая 4) активаторная полоса перекрывается с краем собственного поглощения иодистого кадмия, в интервале 4.2–108 К такое перекрытие отсутствует (кривые 1–3).

При облучении кристаллов  $CdI_2-PbI_2$  в области примесной полосы поглощения 3.23 eV наблюдаются как ФЛ, так и ФП. Спектральный состав ФЛ зависит от температуры: при комнатной температуре возбуждается в основном длинноволновая полоса излучения в области 2.07 eV, интенсивность которой достигает максимума при температуре жидкого азота. При понижении температуры возникает полоса излучения с максимумом 2.38 eV, интенсивность которой резко возрастает в температурном интервале 36–38 К. При дальнейшем понижении температуры вплоть до температуры жидкого гелия возрастает интенсивность узкой полосы излучения в области 3.13 eV. Температурная зависимость интенсивности ФЛ кристаллов  $CdI_2-PbI_2$  при возбуждении  $E = 3.23$  eV для различных полос излучения представлена на рис. 2, b.

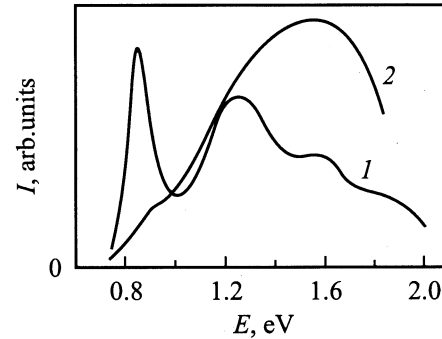
Для сравнения на рис. 2, a показан температурный ход ФП кристалла  $CdI_2-0.1$  mol.%  $PbI_2$  (в шихте) при возбуждении  $E = 3.23$  eV: снижение ФП в области 100 К сменяется активацией фототока в области 60 К, ФП возрастает более чем в 3 раза, а затем спадает в области  $T < 20$  К. Величина темнового тока для исследованных



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристалла  $CdI_2-10^{-3}$  mol.%  $PbI_2$  при различных температурах.  $T$ , К: 1 — 4.2, 2 — 77, 3 — 108, 4 — 208.



**Рис. 2.** Температурная зависимость фотопроводимости (a) и фотолюминесценции (b) кристалла  $CdI_2-PbI_2$  при возбуждении  $E = 3.23$  eV для полос люминесценции 3.13 (1), 2.38 (2) и 2.07 eV (3).



**Рис. 3.** Спектры ИК-стимуляции проводимости (1) и люминесценции (2) после предварительного возбуждения кристалла  $CdI_2-PbI_2$  в области 3.23 eV.

кристаллов в температурном интервале 4.2–100 К составляет  $10^{-13}$  А.

На рис. 3 представлены спектры стимуляции люминесценции (кривая 2) и индуцированной проводимости (кривая 1) при 4.2 К после предварительного возбуждения исследуемого кристалла в области  $E = 3.23$  eV. Максимумы стимуляции проводимости находятся при 0.85 и 1.25 eV, в области 1.75–1.6 и 1.8 eV отмечаются ступеньки (кривая 1). Спектр ИК-стимуляции люминесценции представлен перегибом при 0.9 eV и широкой полосой в области 1.2–1.8 eV (кривая 2). Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что в спектрах индуцированной проводимости и ИК стимуляции люминесценции, очевидно, проявляются одни и те же уровни захвата, причем в процессах индуцированной проводимости принимают участие в основном носители заряда, освобождаемые излучением 0.85 и 1.25 eV, а при стимуляции люминесценции — преимущественно носители заряда, освобождаемые облучением в области 1.2–1.8 eV.

## 3. Обсуждение результатов

Присутствие примеси свинца даже в наиболее тщательно очищенных кристаллах иодистого кадмия следует из большинства опубликованных результатов, поскольку

в оптических спектрах поглощения и особенно возбуждения люминесценции содержится обусловленная свинцом полоса 3.23 eV [1–5]. В работе [8] рентгеноструктурными исследованиями кристаллов иодистого кадмия, содержащих менее 10% иодистого свинца, нами установлено, что от одной до двух третей встроившегося в кристалл свинца находится в виде соединения  $PbI_2$ , остальной свинец присутствует в атомарном либо ионном виде. В связи с различными возможностями встраивания свинца в кристаллическую решетку иодистого кадмия встает вопрос о выборе модели „свинцового“ центра люминесценции в системе кристалла  $CdI_2-PbI_2$ .

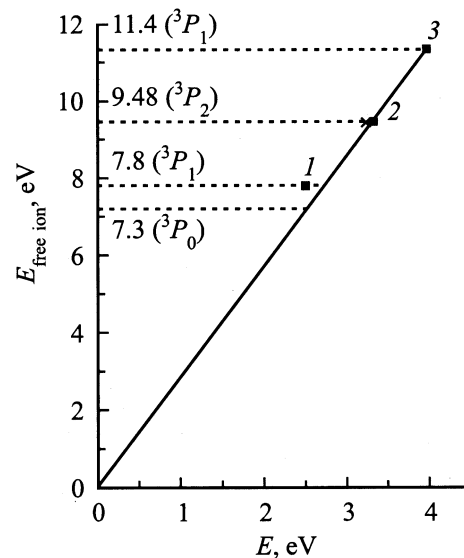
Возможность образования микрофазных включений  $PbI_2$  в кристаллической решетке  $CdI_2$  вытекает как из методики выращивания кристаллов, так и из физико-химических параметров этих соединений. При выращивании кристаллов  $CdI_2-PbI_2$  методом Стокбаргера из расплава может реализоваться способность свинца к комплексообразованию. Большая плотность  $PbI_2$  (по сравнению с  $CdI_2$ ) способствует его концентрации вблизи фронта кристаллизации, а более высокая температура кристаллизации  $PbI_2$  — 685 К (661 К для  $CdI_2$ ) — должна вести к выделению в первую очередь  $PbI_2$  в виде микрокристаллических включений в растущем кристалле  $CdI_2$ . Кроме того, различия в электронных конфигурациях  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  ( $6s^2$  и  $5p^6$ ) и ионных радиусах (1.2 и 0.98 Å) также не соответствуют условиям изоморфного замещения для этих ионов.

Вместе с тем существует ряд характеристик полосы 3.23 eV, которые не позволяют сопоставить эту полосу классической модели иона свинца, изоморфно замещающего катион в регулярном узле кристаллической решетки иодистого кадмия. К ним относятся малая полуширина полосы 3.23 eV, незначительный температурный сдвиг максимума, преобладание фонона иодистого свинца  $100\text{ см}^{-1}$  в электрон-фононной структуре этой полосы [2]. Наблюдаемый в данной работе эффект возрастания ФП системы  $CdI_2-PbI_2$  в температурном интервале 20–60 К также трудно объяснить исходя из классической модели изолированного активаторного центра.

В то же время известно, что в случае локализации электрона и дырки в одном кристаллическом слое возможны весьма значительные экситонные эффекты [10]. Развивая модель экситонного перехода для полосы 3.23 eV [7], возрастание ФП системы  $CdI_2-PbI_2$  в области весьма низких температур можно объяснить как следствие характерного для иодистого кадмия сильного экситон-фононного взаимодействия. Именно в этой низкотемпературной области возрастает эффективность механизма рассеяния экситонов в слоистых кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$  на деформациях решетки, соответствующих изгибным колебаниям. Так, в области 4.2–45 К отмечалось взаимодействие свободных экситонов  $PbI_2$  с изгибными колебаниями решетки [11]. В температурном интервале  $T < 50$  К для  $PbI_2$  (2H- и 4H-) и 4H- $CdI_2$  установлена определяющая роль изгибных колебаний в спин-решеточной релаксации ЯКР на ядрах галоидов этих слоистых кристаллов [12].

В этом температурном интервале отмечается также резкое изменение спектрального состава ФЛ исследованных кристаллов  $CdI_2-PbI_2$  (рис. 2, b). Проявляющаяся в области 36–38 К полоса излучения 2.43 eV авторами [3] также интерпретируется на основании модели излучательного распада экситона, хотя природа последнего связывается с возбуждением кристаллической решетки  $CdI_2$  вблизи иона свинца.

Мы полагаем, что результаты исследования температурного хода ФП и ФЛ подтверждают возможность интерпретации полосы поглощения 3.23 eV в кристаллической системе  $CdI_2-PbI_2$  как катионного экситона в прослойке  $PbI_2$ , встроеной в кристаллическую решетку 4H- $CdI_2$ . Наиболее низкоэнергетические экситонные состояния кристалла иодистого свинца достаточно хорошо исследованы, надежно установлена их катионная природа [13]. Происхождение трех низших экситонных серий (2.5, 3.31, 3.9 eV) связывается с переходами из наиболее высокой валентной зоны в три низшие зоны, генетически связанные с 6P-орбиталями свинца. На основании этих литературных данных на рис. 4 графически представлена связь энергии низкоэнергетических катионных экситонов иодистого свинца с энергией соответствующих электронных состояний свободного иона свинца. Видно, что положение двух высокоэнергетических экситонов отвечает линейной зависимости (точки 2, 3), положение низкоэнергетической полосы 2.5 eV несколько не соответствует ей (точка 1). Вводя по аналогии с примесными центрами в щелочно-галогидных кристаллах коэффициент сжатия энергетических уровней иона свинца кристаллическим полем  $\rho = E_0/E_{ex}$  (где  $E_0$  — энергия перехода в свободном ионе,  $E_{ex}$  — энергия соответствующего экситонного перехода в кристалле), получаем его значение для иодистого свинца  $\rho = 2.87$ .



**Рис. 4.** Связь энергии низкоэнергетических катионных экситонов иодистого свинца с энергией соответствующих электронных состояний свободного иона свинца.

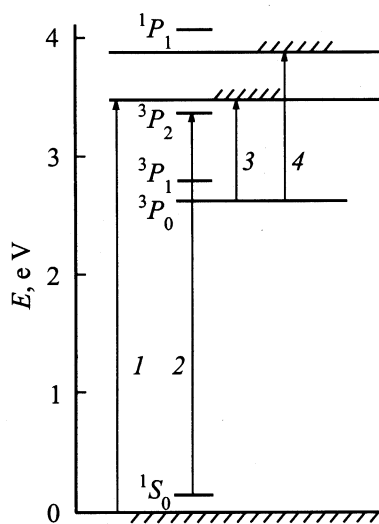


Рис. 5. Схема энергетических уровней системы  $CdI_2-PbI_2$  при 4.2 К.

Поскольку свойства фазового включения  $PbI_2$  в слоистую кристаллическую решетку  $CdI_2$  должны соответствовать свойствам объемного кристалла, полоса 3.23 eV, обусловленная примесью свинца в  $CdI_2-PbI_2$ , была сопоставлена нами [7] с высокоэнергетическим катионным экситоном микрофазы  $PbI_2$ , происходящим из  $^3P_2$ -состояния свободного иона свинца (на рис. 4 ее положение отмечено крестиком). При этом величина коэффициента сжатия энергетических уровней свинца кристаллическим полем иодистого кадмия составит 2.93. При таком коэффициенте сжатия энергетическому катионному экситону  $PbI_2$ , генетически связанному с  $^1P_1$ -состоянием иона свинца, отвечает энергия 3.89 eV, попадающая в область фундаментального поглощения  $CdI_2$ . Расчетная энергия низкоэнергетического экситона  $PbI_2$  (генетически связанного с  $^3P_1$ -состоянием свободного иона свинца) в кристаллической решетке  $CdI_2$  составляет 2.66 eV, что находится в хорошем согласии со значением соответствующего экситона в ультратонких слоях  $PbI_2$ , состоящих из двух слоевых пакетов иодистого свинца [14]. В то же время экспериментально наблюдаемые спектры поглощения  $CdI_2$  с небольшим содержанием  $PbI_2$  не обнаруживают активаторных полос с энергией ниже 3.23 eV, что сближает их со спектрами поглощения кластеров, содержащих пять молекул  $PbI_2$  [15].

На рис. 5 представлена схема энергетических уровней системы  $CdI_2-PbI_2$  при 4.2 К. Поскольку в исследуемой системе слои исходных кристаллов не перемешиваются [6], на рисунке указана ширина непрямого зоны иодистого кадмия при данной температуре — 3.48 eV (кривая 1 на рис. 1); ширина прямой зоны оценивается как 3.88 eV [16]. Расположение энергетических состояний свинца относительно валентной зоны  $CdI_2$  было оценено по результатам исследования ФП кристаллов  $CdI_2-PbI_2$ .

В работе [9] нами было показано, что при комнатной температуре обусловленная примесью  $PbI_2$  ФП имеет электронный характер и связана с фототермической ионизацией состояния, описываемого полосой 3.23 eV. Как видно из рис. 2, а, этот процесс прекращается при температуре 100 К. Мы приняли, что при этом возбужденное состояние свинцового центра совпадает с дном непрямого зоны проводимости, ширина которой составляет при данной температуре 3.39 eV. Поскольку при 100 К положение максимума примесной полосы составляет 3.22 eV, мы установили, что положение основного уровня свинцового центра отстоит от потолка валентной зоны  $CdI_2$  на расстояние 0.17 eV, что достаточно хорошо согласуется со значением 0.166 eV для комнатной температуры, полученным нами в результате теоретических расчетов из первых принципов [9]. Зазор 0.17 eV мы сохранили в энергетической схеме системы  $CdI_2-PbI_2$  при 4.2 К, причем для модели фазового включения  $PbI_2$  в кристаллическую решетку  $CdI_2$  это состояние должно соответствовать валентной зоне микрофазы  $PbI_2$ , генетически связанной с  $^1S_0$ -состоянием иона свинца. На расстояниях 2.66, 3.23 и 3.89 eV от нее расположены узкие экситонные зоны, соответствующие возбуждению свинца до состояний  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  и  $^1P_1$ .

Для объяснения спектров ИК-стимуляции ФЛ и индуцированной ФП (рис. 3) мы ввели в энергетическую схему состояние, соответствующее  $^3P_0$ -уровню  $Pb^{2+}$ . При коэффициенте сжатия  $\rho = 2.93$  оно отстоит от валентной зоны микрофазы  $PbI_2$  на расстояние 2.49 eV и отвечает узкой зоне, выступающей в качестве глубокой ловушки для электронов. После предварительного облучения кристалла светом в области фундаментального поглощения (переход 1) или в области максимума 3.23 eV (переход 2) наряду с излучательными переходами часть электронов заполняет эту „метастабильную“ зону и остается там после прекращения возбуждения. Дополнительная ИК-подсветка переводит эти электроны в непрямую (0.81 eV) или прямую (1.22 eV) зоны проводимости, что проявляется в виде индуцированной ФП (переходы 3 и 4 соответственно). Полученные значения энергии (при учете плотности распределения энергетических состояний на краях зон) достаточно хорошо совпадают с экспериментальными значениями 0.85 и 1.25 eV (кривая 1 на рис. 3). Широкий неэлементарный максимум стимуляции ФЛ в области 1.5 eV переводит электроны в область фундаментального поглощения  $CdI_2$ , перекрывающегося с высокоэнергетическими состояниями микрофазы  $PbI_2$ , происходящими из  $^1P_1$ -состояний  $Pb^{2+}$ .

Предлагаемая энергетическая схема и интерпретация индуцированной примесной проводимости согласуются с выводами авторов [17] о том, что центры, создающие после предварительного облучения поляризацию образца, имеют рекомбинационную природу и связаны с примесью, замещающей кадмий в регулярных узлах решетки  $CdI_2$ , хотя в [17] считается, что этой примесью является неконтролируемая медь. Влиянием  $^3P_0$ -зоны микрофазовых включений  $PbI_2$  в кристаллическую решетку  $CdI_2$ , очевидно, объясняется и существование

долговременной релаксации и остаточной проводимости системы  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  в области температур 130–270 К [18].

Таким образом, интерпретация полосы поглощения 3.23 eV как высокоэнергетического экситонного состояния микрофазы  $\text{PbI}_2$  (генетически связанного с  $^3P_2$ -состояниями свободного иона свинца) в кристаллической решетке  $\text{CdI}_2$  позволяет с единой точки зрения объяснить особенности всех предложенных ранее моделей: связь с политипной модификацией  $\text{CdI}_2$  [1], переходы в ионах свинца [2,3], экситонную модель [19], модель донорно-акцепторной пары [4], модель размерных дефектов кристаллической решетки [5] и рекомбинационную природу центров захвата, образующихся в результате фотохимических процессов [17]. Исходя из модели центра люминесценции в виде микрофазового включения  $\text{PbI}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$ , мы построили энергетическую схему этой кристаллической системы и получили возможность оценить влияние „метастабильной“ зоны (генетически связанной с  $^3P_0$ -состояниями ионов свинца) как глубокого центра захвата на процессы переноса заряда в исследуемой системе.

Авторы благодарны М.В. Фоку за обсуждение предлагаемой модели и А.С. Волошиновскому за участие в анализе результатов работы.

## Список литературы

- [1] Е.Ф. Гросс, А.П. Каплянский. ЖТФ **25**, 12, 2061 (1955).
- [2] T. Goto, M. Ueta. J. Phys. Soc. Jap. **29**, 6, 1512 (1970).
- [3] T. Hayashi, T. Ohata, M. Watanabe, S. Koshino. J. Phys. Soc. Jap. **63**, 12, 4629 (1994).
- [4] В.Д. Бондарь, О.Б. Кушнир, А.Б. Лыскович, И.В. Маркевич, М.К. Шейкман. ФТТ **23**, 11, 3479 (1981).
- [5] А.Б. Лыскович, Н.К. Глосковская, И.М. Болеста. УФЖ **20**, 912 (1975).
- [6] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, В.А. Корнийчук, А.П. Литвинчук, В.Д. Бондарь, А.Б. Лыскович. УФЖ **27**, 7, 1046 (1982).
- [7] Н.К. Глосковская, Л.И. Ярицкая, Р.М. Турчак. УФЖ **35**, 3, 364 (1990).
- [8] Н.К. Глосковская, И.В. Китык, Л.И. Ярицкая. ФТТ **36**, 7, 1968 (1994).
- [9] Л.И. Ярицька, І.В. Кітик, О.Б. Кушнір, А.В. Глосковський. Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. **30**, 81 (1998).
- [10] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. Электронные свойства двумерных систем. Мир, М. (1985).
- [11] М.С. Бродин, И.В. Блонский, А.С. Крочук, Б.М. Ницович, А.В. Франив. ФТТ **24**, 3, 681 (1982).
- [12] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, И.М. Зарицкий, А.А. Кончиц, Д.Л. Лыфарь, С.М. Рябченко. ЖЭТФ **69**, 5 (11), 1756 (1975).
- [13] G.Harbecke, E. Tosatti, F. Bassani. Mat. Int. Conf. on Phys. Semicond. (Warszawa). Pergamon, N. Y. (1972). P. 302.
- [14] T. Goto, J. Maeda. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 10, 3710 (1987).
- [15] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **61**, 8, 2943 (1992).
- [16] H. Matsumoto, M. Nakagawa, S. Kondo. Sci. Repts. Rev. Inst. Tehor. Phys. Univ. A **27**, 1, 15 (1979).

- [17] С.А. Пирога, И.Д. Олексеюк. Неорган. материалы **26**, 11, 2402 (1990).
- [18] С.А. Пирога, И.Д. Олексеюк, И.В. Китык. УФЖ **42**, 4, 474 (1997).
- [19] А.Б. Лыскович, С.К. Жеребецкий, Г.М. Пенцак, З.П. Чорный. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 6, 1029 (1969).