

О.М. Юрченко¹, І.Д. Алексеюк¹, С.С. Новосад²
**Люмінесцентні властивості монокристалів CdI₂,
легованих CuI₂**

¹Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
пр. Воли 13, 43025, м. Луцьк, тел. (03322) 48427, e-mail: yurchenko@lab.univer.lutsk.ua
²Львівський національний університет ім. І.Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, тел. (0322) 964346

Проведені дослідження спектрів випромінювання нелегованих і легованих CuI₂ монокристалів CdI₂ при рентгенівському та лазерному збудженні.

Ключові слова: монокристали CdI₂, легування, рентгенолюмінесценція, фотолюмінесценція, термостимульована люмінесценція.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

Властивості шаруватих кристалів з сильно анізотропним характером хімічних зв'язків вивчаються досить інтенсивно. Це зумовлено перспективами їх практичного використання як люмінофорів, у сцинтиляційних системах реєстрації іонізуючого випромінювання, як середовища для оптичного запису інформації. Кристали кадмій йодиду з домішкою купруму відомі як фотохромні матеріали [1-4]. Домішка купруму в галогенідах кадмію є однією з найбільш поширених і істотно впливає на оптичні, люмінесцентні і фотоелектричні властивості. Раніше, в основному, досліджувались кристали CdI₂, активовані з розчину CuI, CuCl, CuO і Cu₂S [1-3].

У даній роботі з метою одержання додаткових відомостей про природу центра свічення і захоплення досліджені люмінесцентні характеристики нелегованих і легованих CuI₂ монокристалів CdI₂. Купрум дйодид в кількості 0,05 мол.% додавали до CdI₂, ретельно перемішували і синтезували прямим однотемпературним методом. Кристали вирощувалися методом Бріджмена-Стокбаргера у вакуумованих кварцових ампулах. Методика вирощування аналогічна наведений в роботі [5]. Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що вирощені монокристали належали до 4H-політипної модифікації.

Методика дослідження люмінесцентних властивостей кристалів аналогічна до описаної у роботі [6].

Спектр випромінювання монокристала CdI₂, легованого 0,05 мол.% CuI₂ показаний на рис. 1. При температурі 85 К спектр люмінесценції цього

кристала у випадку збудження рентгенівськими квантами характеризується неелементарною смугою з максимумом в області 580 нм і сходинкою в області 495-540 нм (крива 1). Рентгенолюмінесценція (РЛ) кадмій йодиду з домішкою Cu²⁺ сильно гаситься при нагріванні кристала і при температурі 295 К практично не спостерігається. При збудженні в області власного поглинання N₂-лазером (λ = 331 нм) цей матеріал характеризується більш ефективною люмінесценцією, ніж при рентгенівському збудженні¹. При цьому в спектрі фотолюмінесценції (ФЛ) при 85 К виявляються ті ж особливості, що й у спектрі РЛ (див. криві 1 і 2 на рис. 1): максимум при 580 нм та сходинка при 490-550 нм. При кімнатній температурі ФЛ монокристалів CdI₂, легованих CuI₂, також сильно погашена, а спектральний склад ФЛ представлений відносно інтенсивною смугою з максимумом при 690 нм і слабкою смугою з максимумом при 520 нм (крива 3).

Спектр РЛ неактивованого CdI₂ при 85 К в області 410-800 нм представлений широкою неелементарною смугою з максимумом при 550 нм (рис. 2, крива 1). Подібна смуга випромінювання при цій температурі виявляється внаслідок збудження кристала N₂-лазером (рис. 2, крива 2): максимум спостерігається також при 550 нм. Люмінесценція CdI₂ також сильно гаситься при нагріванні зразка від 85 до 295 К. При кімнатній температурі спектр ФЛ цього кристала характеризується смугою з

¹Ширина щілини при дослідженні РЛ становила 0,7 мм, а ФЛ – 0,4 мм.

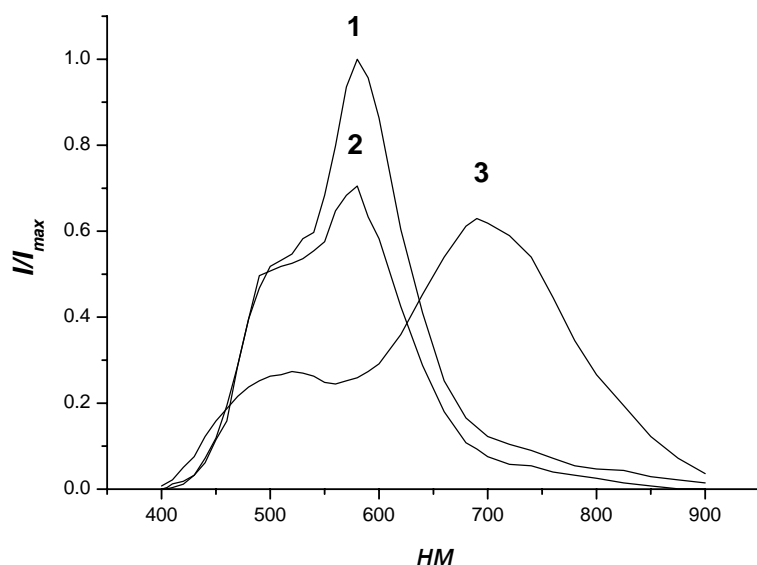


Рис. 1. Спектральний розподіл РЛ при 85 К (1), ФЛ при 85 К (2) та 295 К (3) монокристалів CdI_2 , легованих 0,05 мол.% CuI_2 .

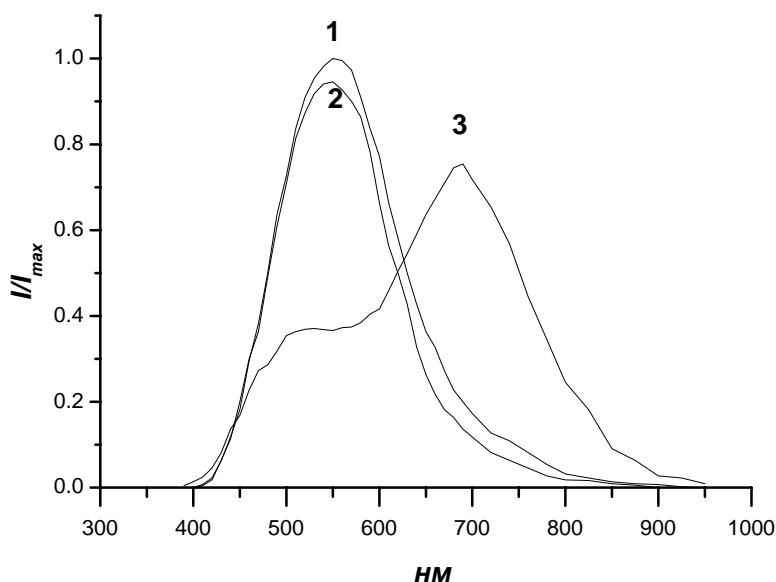


Рис. 2. Спектральний розподіл РЛ при 85 К (1), ФЛ при 85 (2) та 295 К (3) монокристалів CdI_2 .

максимумом при 690 нм і сходинкою в області 500-590 нм (рис. 2, крива 3).

Кінетичні криві розгоряння і загасання стаціонарної ФЛ і РЛ при 85 К кристала CdI_2 : 0,05 мол.% CuI_2 наведені на рис. 3 (для $\lambda = 595$ нм). Як видно (рис. 3, крива 1), РЛ матеріалу розгоряється практично безінерційно. Після досягнення стаціонарного значення її інтенсивність майже не змінюється. Виключення збудження приводить до різкого ослаблення інтенсивності РЛ до вихідного нульового значення.

У випадку лазерного збудження світіння зразка CdI_2 : 0,05 мол.% CuI_2 у смузі 595 нм також розгоряється і загасає безінерційно. Після досягнення максимального значення через 40 с спостерігається

спад ФЛ приблизно на 20% (рис. 3, крива 2).

Кристал CdI_2 : CuI_2 як при рентгенівському, так і при лазерному збудженнях характеризується слабким запасанням світлосуми. На кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) виявлений пік при 107-108 К у випадку рентгенівського збудження та 105-107 К при лазерному збудженні (рис. 4, криві 1 і 2). Крива ТСЛ нелегованого монокристала CdI_2 характеризується піками на порядок більшої інтенсивності з максимумами при 118 та 111 К при рентгенівському і лазерному збудженнях відповідно (рис. 4, криві 3 і 4). Максимум при 107 К в [7] пояснюється звільненням нерівноважних носіїв заряду з рівнів прилипання, зумовлених атомарним Cd_i^0 (інтенсивність цього

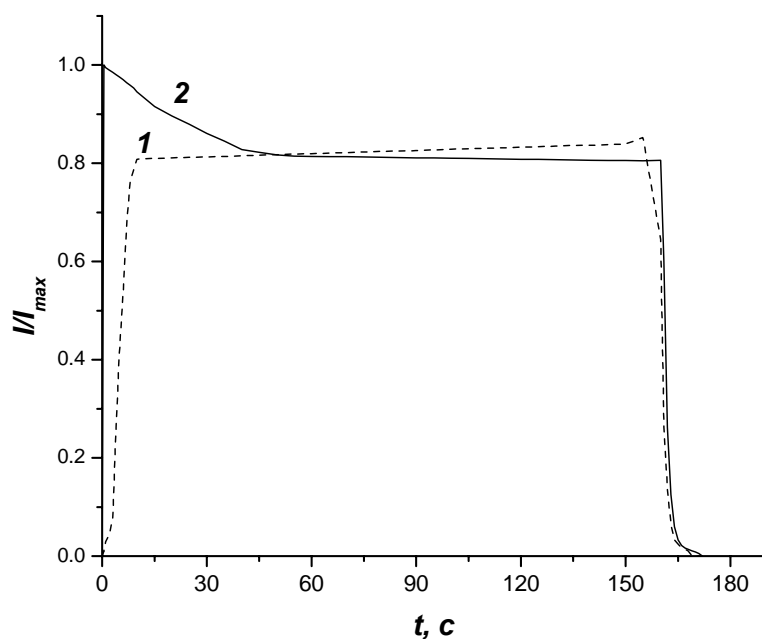


Рис. 3. Кінетичні криві ФЛ (1) та РЛ (2) при 295 К монокристалів CdI_2 , легованих 0,05 мол.% CuI_2 .

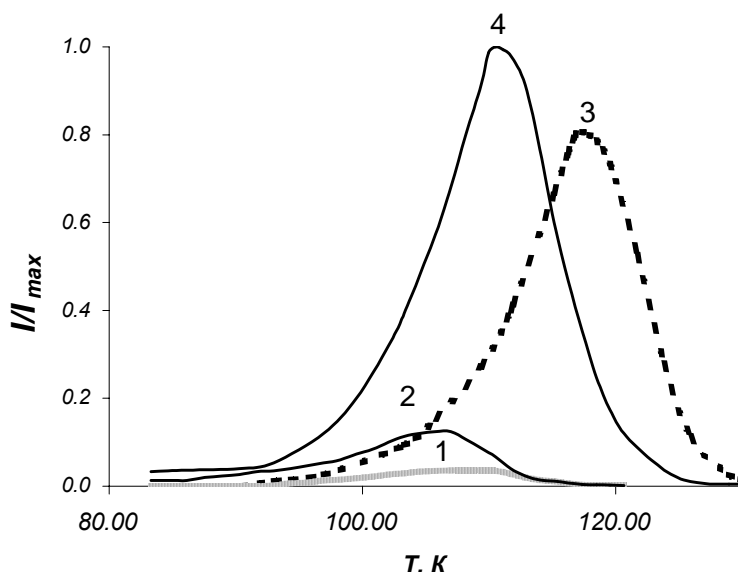


Рис. 4. Криві ТСЛ при рентгенівському та лазерному збудженні ($T = 85 \text{ K}$) легованих 0,05мол.% CuI_2 (криві 1, 2) та нелегованих монокристалів CdI_2 (криві 3, 4).

максимуму зростала при введенні в монокристал атомарного кадмію та інших металів). Із співставлення кривих температурної залежності люмінесценції і ТСЛ випливає, що різке ослаблення інтенсивності РЛ і ФЛ виявляється в області температур, де спостерігається максимум ТСЛ.

Із аналізу літературних даних [1] і результатів дослідження спектрів випромінювання кристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}_2$ і CdI_2 випливає, що при відносно невеликому вмісті домішки CuI_2 при низькій температурі в кадмій йодиді виявляються ті ж особливості, що й у спектрах випромінювань $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ і $\text{CdI}_2:\text{CuCl}$. У спектрах випромінювання цих

матеріалів також домінують неелементарні смуги з максимумом близько 575 нм [1]. Свічення в цих смугах можна приписати аніонним екситонам, локалізованим на йонах Cu^+ , що заміщають йони Cd^{2+} в регулярній кристалічній ґратці. Відмінним для кристала CdI_2 , легованого CuI_2 , є те, що в спектральному складі свічення не виявляються більш довгохвильові смуги з максимумом в області 775-780 нм, що приписуються в $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ і $\text{CdI}_2:\text{CuCl}$ міжвузловим атомам купруму Cu_i^0 [1].

При кімнатній температурі спектр ФЛ монокристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}_2$ подібний спектру ФЛ нелегованих монокристалів CdI_2 з огляду на

результати робіт [8,9] випромінювання цих кристалів у смузі 680-690 нм можна приписати складним центрам, що містять міжвузлові атоми кадмію Cd_i^0 . Випромінювання з максимумом в області 490-520 нм, властиве для досконалих і стехіометричних кристалів, можна приписати дефектам, характерним для матриці, і випромінювальній рекомбінації центрів $(V_F + e^-)$ [9]. Центри V_K утворюються в CdI_2 при захопленні дірки аніонами поблизу катіонної вакансії. Інтенсивність випромінювання в смузі 490-520 нм послаблюється при активації CdI_2 з розплавом невеликою кількістю металічного кадмію [1,2]. У сильно легованих кристалах $\text{CdI}_2:\text{Cd}$ свічення в смузі 680-690 нм погашене і виявляється випромінювання з максимумом в області 570-590 нм.

З даних, представлених на рис. 3, можна зробити висновок, що фотохімічні реакції в монокристалах CdI_2 , легованих 0,05 мол.% CuI_2 при 85 К у випадку рентгенівського опромінення практично не протікають. Спад інтенсивності люмінесценції в процесі опромінення зразків N_2 -лазером може бути викликаний впливом продуктів фотохімічної реакції на випромінювальні процеси [1,2].

Із сукупності отриманих результатів і результатів

роботи [1] випливає, що, як в дослідженому фотохромному матеріалі, так і в матеріалах $\text{CdI}_2:\text{CuCl}$ і $\text{CdI}_2:\text{CuI}$, дія фотоактивного світла приводить до розпаду світлочутливих комплексів $\{[\text{Cu}_{\text{Cd}^{2+}}^+]-[\text{Cu}_i]^+\}$ з утворенням центрів типу $V_K[\text{Cu}_{\text{Cd}^{2+}}^+]$ і Cu_i^0 . Утворені продукти фотолізу є пастками носіїв заряду і центрами безвипромінювальної рекомбінації.

Виявлені піки на кривих ТСЛ досліджених кристалів спостерігалися також у кристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ і $\text{CdI}_2:\text{CuCl}$. З огляду на результати робіт [1,8,9] можна припустити, що вигляд кривих ТСЛ мало залежить від активації катіонною домішкою, а в більшій мірі від способу вирощування кристала і наявності аніонної домішки.

Юрченко О.М. – к.ф.-м.н., ст. викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Олексеюк І.Д. – д.х.н., проф., зав. кафедрою загальної та неорганічної хімії, ректор Волинського державного університету;

Новосад С.С. – к.ф.-м.н., доц. кафедри загальної фізики.

- [1] С.С. Новосад. Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді // *УФЖ*, **45**(11), сс. 1311-1317 (2000).
- [2] V. Bondar. Photostimulated transformation of defects in cadmium iodide with copper and coactivators // *Materials Science and Engineering*, **71**, pp. 258-261 (2000).
- [3] C.R. Ronda, E. Zwaal, H.F. Folkezsma, A. Lenselink, C. Haas. Absorption and Luminescence of Photochromic $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ // *Journal of Solid State Chemistry*, **72**, pp. 80-91 (1998).
- [4] С.А. Пирога, С. Метрі. Дослідження кінетики термогенерації парамагнітних центрів Cu^{2+} у монокристалах CdI_2 методом ЕПР // *УФЖ*, **44**(5), сс. 635-641 (1999).
- [5] О.М. Юрченко., І.Д. Олексеюк, С.А. Пирога. Дослідження парамагнітних центрів купруму в монокристалах CdI_2 методом генерації другої гармоніки і спонтанної поляризації // *Наук. Вісник Ужгородського ун-ту, сер. Хімія*, **6**, сс. 124-127 (2001).
- [6] О.М. Бордун, И.М. Бордун, С.С. Новосад. Центры люминесценции в Y_2O_3 // *ЖПС*, **62**(6), сс. 92-95 (1995).
- [7] Н.Н. Рудка. Рекомбинационные процессы и фотохимические превращения в кристаллах йодистого кадмия, активированных медью: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Львов. гос. ун-т им. Ивана Франка. - Львов (1990).
- [8] С.С. Новосад, Р.О. Ковалюк. Оптические, люминесцентные и электронные свойства кристаллов $\text{CdI}_2:\text{Sn}^{2+}$ // *Неорган. материалы*, **3**(10), сс. 1-7 (1997).
- [9] С.С. Новосад, Р.М. Турчак, О.Б.Кушнир, Я.А.Пастырский. Спектрально-кинетические характеристики активированных кристаллов йодистого кадмия // *Неорган. материалы*, **37**(8), сс. 1005-1009 (2001).

O.N. Yurchenko¹, I.D. Olekseyuk¹, S.S. Novosad²

Luminescent Properties of CdI_2 Single Crystals, Doped with CuI_2

¹ 'Lesya Ukrainka' Volynj State University,

13, Voli Av., Lutsk, 43025, tel: (03322) 48427, e-mail: yurchenko@lab.univer.lutsk.ua

² Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragoanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

The researches of radiation spectra of CuI_2 -doped and pure CdI_2 single crystals are performed at X-ray and laser excitations.