

09.03.12

# Высокоэнергетический катионный экситон френкелевского типа и особенности его автолокализации в кристаллической системе $\text{CdI}_2\text{—PbI}_2$

© И.М. Болеста<sup>1</sup>, В.В. Вистовский<sup>1</sup>, Н.В. Глосковская<sup>2</sup>, М.Р. Панасюк<sup>1</sup>, Л.И. Ярицкая<sup>3</sup><sup>1</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина<sup>2</sup> Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины, Киев, Украина<sup>3</sup> Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности МЧС Украины, Львов, Украина

E-mail: nglosk@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 мая 2010 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что примесь  $\text{PbI}_2$  встраивается в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$  в виде нанокристаллических включений. Для примесной полосы поглощения (возбуждения) 3.23 eV рассматривается модель высокоэнергетического катионного экситона, связанного с  $^3P_2$ -состоянием свободного иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Резонансные с расщепленной полосой поглощения узкие полосы фотолюминесценции 3.12 и 3.20 eV сопоставлены с излучением свободного экситона френкелевского типа. Показано, что в области температур 25–45 К образуется автолокализованное состояние экситона, в формировании которого основную роль играют изгибные колебания кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$ . Величина потенциального барьера, отделяющего автолокализованное состояние от свободного экситона, составляет 23 meV. Полоса фотолюминесценции 2.4 eV приписывается излучению автолокализованного высокоэнергетического катионного экситона  $\text{PbI}_2$  в кристаллической решетке  $\text{CdI}_2$ .

## 1. Введение

Слоистые соединения привлекают внимание исследователей, поскольку сосуществование в них ионно-ковалентного и ван-дер-ваальсового типов связи определяет их переходное положение между ионными и молекулярными кристаллами. В прикладном аспекте они служат модельными объектами для исследования процессов переноса заряда, что является актуальной задачей физики низкотемпературной сверхпроводимости, и находят применение в качестве детекторов ионизирующих излучений в наносекундном диапазоне.

В последнее время интенсивно исследуются оптические свойства наночастиц, сформированных нестехиометрическими атомами кадмия и примесями в матрице  $\text{CdI}_2$  [1–5], а также наночастиц  $\text{PbI}_2$  в пористых соединениях, пластмассах и тонких пленках [6–9]. Нами проведены исследования структуры кристаллов  $\text{CdI}_2\text{—PbI}_2$  с концентрацией иодида свинца до 5 mol.% с помощью атомно-силового микроскопа, а также оптические и фотоэлектрические измерения в интервале температур 4–70 К.

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы для исследования выращивались методом Стокбаргера в вакуумированных кварцевых ампулах из очищенного многократной зонной перекристаллизацией сырья. Содержание примеси  $\text{PbI}_2$  в шихте составляло 0.1–5.0 mol.%. Образцы для исследований размером

$5 \times 10$  mm выкальвались по плоскости спайности толщиной 0.15 mm.

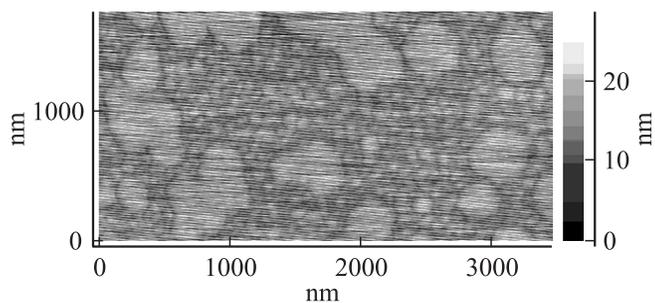
Длина волны возбуждающего света выделялась монохроматором СФ-4 из сплошного спектра ксеноновой лампы ДКсШ-1000 либо ртутной лампы ДрШ, которая обладает интенсивными линиями в области фундаментального поглощения иодида кадмия. Анализ спектрального состава свечения осуществлялся при помощи монохроматора МДР-12.

При исследовании фотопроводимости (ФП) галлий-индиевые контакты наносились на базисную (0001) поверхность образцов, между ними создавалось электрическое поле напряженностью 5 kV/m; фототок фиксировался электрометром В7-30 в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси.

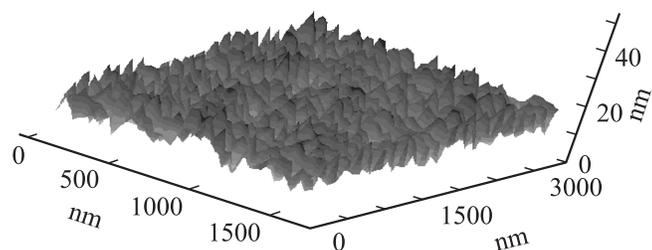
Топология поверхности скола кристаллической системы  $\text{CdI}_2\text{—PbI}_2$  была изучена с использованием методов оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Оптическая микроскопия свежего скола образцов показывает, что поверхность имеет наслоения, некоторые из которых ограничены ступенчатыми краями. При исследовании таких областей кристаллической системы  $\text{CdI}_2\text{—}0.5$  mol.%  $\text{PbI}_2$  методом АСМ обнаружены включения  $\text{PbI}_2$  небольших размеров, чередующиеся с более протяженными „островками“ (рис. 1). Пространственное



**Рис. 1.** Изображение поверхности скола кристалла  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$ , полученное при помощи атомно-силового микроскопа.



**Рис. 2.** Пространственное распределение нанокристаллов  $\text{PbI}_2$ , расположенных в плоскости скола кристалла  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$ .

расположение нанокристаллов  $\text{PbI}_2$  в плоскости скола кристалла  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  представлено на рис. 2.

Измерения АСМ производились в контактном режиме. В связи с эффектом конволюции иглы размер нанокристаллов  $\text{PbI}_2$  в плоскости сканирования несколько искажается, что главным образом обусловлено размером сканирующей иглы ( $\approx 50$  nm). Как правило, это приводит к завышенной оценке латеральных размеров нанокристаллов, расположенных в плоскости скола. Наиболее надежной пространственной характеристикой при определении их размеров служит  $z$ -компонента (высота). Разрешающая способность сканирования по вертикали составляет  $\approx 0.5$  nm. В нашем случае средние размеры нанокристаллов  $\text{PbI}_2$  в кристаллической матрице  $\text{CdI}_2$  лежат в пределах 10–20 nm.

В кристаллах  $\text{CdI}_2$  с малыми концентрациями  $\text{PbI}_2$  ( $< 0.5$  mol/%) довольно сложно выделить области фазовых включений примеси. Для кристаллов с большими концентрациями  $\text{PbI}_2$  эти области представляют собой наночастицы значительных размеров с менее выраженной структурной организацией.

В связи с прямыми наблюдениями микрофазового включения примеси  $\text{PbI}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$  представляет интерес интерпретация оптических и фотоэлектрических свойств кристаллической системы  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$ .

С примесью свинца в кристаллической решетке  $\text{CdI}_2$  большинство авторов [10,11] связывали полосу поглощения (возбуждения) 3.23 eV, приписывая ее различным внутрицентровым переходам в ионе  $\text{Pb}^{2+}$ , изоморфно замещающем ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в кристаллической решетке

$\text{CdI}_2$ . Ранее нами была предложена модель высокоэнергетического катионного („свинцового“) экситона для этой полосы [12,13].

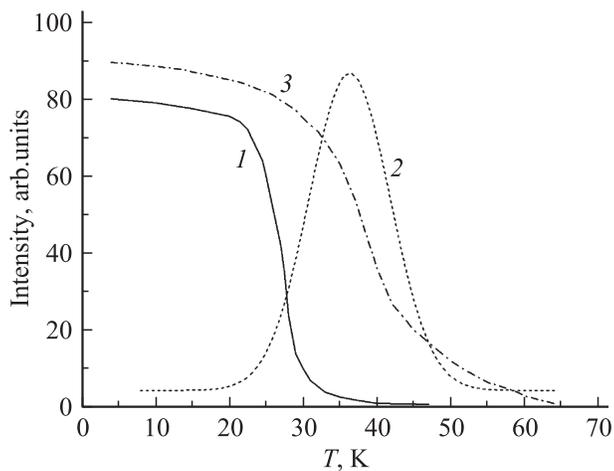
Поскольку результаты АСМ подтвердили существование микрофазового включения  $\text{PbI}_2$  в кристаллической решетке  $\text{CdI}_2$ , возникает вопрос о природе этого экситона. Для полосы поглощения 3.23 eV выявлены характерные признаки экситона малого радиуса: наличие дублетного (давидовского) расщепления полосы поглощения (из-за присутствия в элементарной ячейке кристалла двух трансляционно-неэквивалентных слоев пакетов) и различная поляризация ее компонент 3.24 и 3.21 eV при соизмеримой ширине, что экспериментально наблюдалось авторами [10]. Расстояние между компонентами этой полосы можно принять за величину давидовского расщепления  $E_D$ , которая составит 0.03 eV. Особо отметим, что дублетное расщепление полосы характеризует  $4H$ -политип микрофазового включения  $\text{PbI}_2$ , т. е. политипная структура матрицы  $4H\text{-CdI}_2$  способствует стабилизации соответствующего политипа примеси  $\text{PbI}_2$ .

Для сравнения мы провели оценку  $E_D$  для монокристалла  $\text{PbI}_2$ . Из работы [14] известно, что в спектрах отражения кристаллов  $2H\text{-PbI}_2$  при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  наблюдается максимум 3.31 eV; для  $4H\text{-PbI}_2$  в этой области спектра при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  четко разрешаются два максимума — 3.33 и 3.425 eV. Поскольку это расщепление связывается с наличием в элементарной ячейке двух неэквивалентных молекул  $\text{PbI}_2$ , величину 0.095 eV можно принять за давидовское расщепление. Хотя дублетное расщепление наблюдалось авторами для ориентации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , однако они замечают, что интенсивности линий 3.33 и 3.425 eV не соответствуют теории.

Расщепленной полосе поглощения 3.23 eV кристалла  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  соответствуют две полосы излучения: одна из них в области 3.20 eV, названная авторами [11] HE-излучением, совпадает по поляризации с полосой возбуждения 3.21 eV и обладает коротким временем высвечивания и полоса 3.12 eV (LE), характеризующаяся более продолжительным временем высвечивания и отсутствием поляризации. Можно предположить, что различие свойств LE- и HE-полос является следствием перескокового механизма миграции энергии экситонов Френкеля между неэквивалентными молекулами  $\text{PbI}_2$  в кристаллической решетке  $4H$ -политипа.

Следует отметить, что авторы [15], сравнивая плотность упорядоченных кластеров, состоящих из молекул  $\text{PbI}_2$ , в пористых цеолитовых матрицах с плотностью элементарной ячейки кристалла антрацена, также пришли к выводу о возможности передачи энергии возбуждения от одного кластера к другому при помощи экситона Френкеля.

Кроме давидовского расщепления электронных полос возбуждения особенностью экситонов малого радиуса (молекулярных экситонов) является смещение молекулярных электронных состояний  $D^f$  из-за увеличенного межмолекулярного взаимодействия возбужденной молекулы с кристаллическим окружением.



**Рис. 3.** Температурная зависимость полос фотолюминесценции кристалла  $\text{CdI}_2\text{-}0.1 \text{ mol.}\% \text{PbI}_2$  3.12 (1) и 2.4 eV (2, 3) при рентгеновском (1) и оптическом возбуждении в области 3.23 (2) и 3.96 eV (3).

Для определения значения терма  $D^f$  дисперсионного длинноволнового смещения полосы поглощения экситона малого радиуса принято сравнивать положение этой полосы в исследуемой системе и в свободном состоянии молекулы. В работе [16] обобщены результаты исследований положения длинноволновой полосы поглощения  $\text{PbI}_2$  в растворе ацетонитрила при комнатной температуре, которое оценивается как  $3.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ . Отсюда величина  $D^f$  для высокоэнергетического экситона объемного кристалла  $\text{PbI}_2$  составляет 0.09 eV; для нанокристаллов  $\text{PbI}_2$  в матрице  $\text{CdI}_2$  — 0.17 eV.

Соотношение  $E_D$  и  $D^f$  весьма существенно для определения условий локализации экситонов в кристалле. Поскольку эти параметры оценивались при разных температурах, их сопоставление может быть только качественным. В монокристалле  $\text{PbI}_2$  реализуется неравенство  $D^f \leq E_D$  (слабое экситон-фононное взаимодействие) и наиболее вероятно образование свободного ( $F$ ) экситона. Аналогично для низкоэнергетического экситона  $\text{PbI}_2$  константа экситон-фононного взаимодействия  $g \leq 1$  [17].

Для нанокристаллов  $\text{PbI}_2$   $D^f > E_D$  и предпочтительнее образование локализованного состояния экситона. Тем не менее наличие колебательного расщепления полос поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) в области 3.12–3.24 eV [10] характеризует слабое взаимодействие экситонов с фононами при  $T < 25 \text{ K}$ . Поскольку повышение температуры, как правило, увеличивает силу связи и способствует локализации экситона, в кристаллической системе  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  кроме свободных следует ожидать проявления и локализованных экситонов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости различных полос излучения кристалла  $\text{CdI}_2\text{-}0.1 \text{ mol.}\% \text{PbI}_2$  в области 4.2–70 K. Кривой 1 на рис. 3 показано температурное изменение интен-

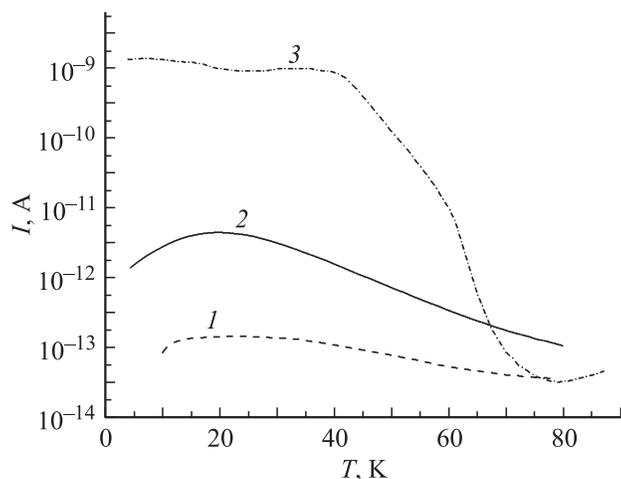
сивности полос излучения в области 3.12–3.20 eV кристалла  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  при рентгеновском возбуждении, экспоненциальная экстраполяция которого позволила определить энергию тушения коротковолнового излучения в области 25–30 K  $\Delta E = 0.023 \pm 0.002 \text{ eV}$ . В этом же температурном интервале резко возрастает интенсивность полосы ФЛ 2.4 eV, что отчетливо проявляется при оптическом возбуждении кристалла в области 3.23 eV (кривая 2), о чем сообщалось и в работе [11].

Для полос ФЛ кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2$  в области 3.12–3.20 eV нами предложена модель излучения высокоэнергетических  $F$ -экситонов [12]. Поскольку при возбуждении в области 3.23 eV до 25 K наблюдались резонансные полосы ФЛ [10], а при  $25 < T < 45 \text{ K}$  возникает широкая бесструктурная полоса излучения 2.4 eV, мы предполагаем, что благодаря сильному экситон-фононному взаимодействию происходит переход свободных экситонов в автолокализованное состояние. Авторы [11] также выдвинули для этой полосы ФЛ модель автолокализованного экситона, однако они полагали, что это экситон кристалла  $\text{CdI}_2$ , локализованный около деформации решетки, обусловленной изоморфным замещением ионами  $\text{Pb}^{2+}$  катионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Термическую энергию активации  $\Delta E = 22 \text{ meV}$  они приписали высоте барьера, разделяющего ( ${}^3E_u, {}^3A_{2u}$ )-уровень  $\text{Pb}^{2+}$  в направлении возмущенного экситонного состояния кристалла  $\text{CdI}_2$ .

Мы полагаем, что наблюдаемую нами энергию тушения излучения высокоэнергетического  $F$ -экситона (в области 25–30 K)  $0.023 \pm 0.002 \text{ eV}$  можно принять за высоту потенциального барьера, разделяющего свободное и автолокализованное состояния релаксированного высокоэнергетического экситона  $\text{PbI}_2$  в кристаллической решетке  $\text{CdI}_2$ .

Действительно, рассматривая автолокализацию экситона в квазидвумерных полупроводниках, авторы [18] показали, что существует такая критическая константа экситон-фононного взаимодействия, что при слабом взаимодействии изменение энергии и массы экситона, обусловленное деформацией, мало. Если же взаимодействие больше критического, образуется сильно локализованное состояние, размер которого определяется деталями фононного спектра, причем в формировании этих состояний основную роль играют изгибные колебания. В нашем случае температурный интервал  $25 < T < 45 \text{ K}$  проявления ФЛ 2.4 eV соответствует области преимущественного возбуждения изгибных колебаний кристаллических решеток  $\text{CdI}_2$  и  $\text{PbI}_2$  [13], а при температуре  $\sim 25 \text{ K}$ , очевидно, реализуется критическая величина экситон-фононного взаимодействия, разделяющая состояния свободного и автолокализованного экситона.

Обращает на себя внимание асимметрия температурного хода полосы излучения 2.4 eV (кривая 2 на рис. 3). Оценки энергии активации разгорания и затухания показали значения 0.0136 и 0.027 eV соответственно. Двукратное увеличение энергии активации коррелирует с аналогичным соотношением энергий активации времен



**Рис. 4.** Температурная зависимость фотопроводимости кристаллов  $\text{CdI}_2$ –0.1 mol.%  $\text{PbI}_2$  при оптическом возбуждении в области 3.23 (1) и 3.65 eV (2) и  $\text{CdI}_2$  при возбуждении в области 3.71 eV (3).

затухания полос излучения HE и LE [11]. Если принять во внимание, что преобладающим механизмом в динамике экситонов малого радиуса является перескоковый механизм, то можно допустить, что уменьшение интенсивности излучения автолокализованного высокоэнергетического катионного экситона  $\text{PbI}_2$  с повышением температуры происходит вследствие влияния второго слоевого пакета  $\text{PbI}_2$  в 4H-политипной модификации.

Следует отметить, что энергия активации разгорания полосы ФЛ 2.4 eV  $\Delta E = 0.0136$  eV ниже энергии оптического фонона кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$  [19]. Это связано, очевидно, со спецификой взаимодействия изгибных колебаний кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$  и нанокристаллических образований  $\text{PbI}_2$ . Для сравнения кривой 3 на рис. 3 показана температурная зависимость интенсивности полосы излучения 2.4 eV при возбуждении в области фундаментального поглощения  $\text{CdI}_2$ . Энергия активации температурного тушения интенсивности этого излучения составляет 0.0140 eV и соответствует оптическому фонону кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$  ( $113 \text{ cm}^{-1}$ ).

Наряду с излучательными процессами при возбуждении высокоэнергетического экситона  $\text{PbI}_2$  в кристаллической матрице  $\text{CdI}_2$  наблюдается ФП. На рис. 4 кривыми 1 и 2 представлен температурный ход ФП при возбуждении в области 3.23 и 3.65 eV соответственно; кривой 3 — при возбуждении ртутной линией 3.71 eV в области фундаментального поглощения  $\text{CdI}_2$ . В работе [13] мы объяснили значительное возрастание ФП при  $T < 60$  K рассеянием носителей заряда на мембранных колебаниях слоистой кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$  и ростом их подвижности. Следует отметить, что энергия активации ФП в области 40–70 K на кривых 1 и 2 составляет 0.012 eV ( $99.2 \text{ cm}^{-1}$ ), что соответствует оптическому фонону  $\text{PbI}_2$  [19] и является проявлением

свойств нанокристаллических включений  $\text{PbI}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$ . Два участка нарастания ФП в области 40–70 K (кривая 3) обсуждались нами в работе [13] и могут быть связаны со спонтанной деформацией кристаллов  $\text{CdI}_2$ .

В связи с обсуждаемыми в настоящей работе свойствами высокоэнергетических экситонов  $\text{PbI}_2$  обращает на себя внимание низкотемпературный (при  $T < 20$  K) спад ФП на кривых 1 и 2 и его отсутствие на кривой 3. Объяснение этого, очевидно, состоит в появлении в этой температурной области конкурирующих излучательных процессов F-экситона  $\text{PbI}_2$ . Качественное подобие кривых 1 и 2 может свидетельствовать об эффективной передаче энергии возбуждения кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$  высокоэнергетическому экситону  $\text{PbI}_2$ , что наблюдали и авторы [11].

В заключение следует отметить тот важный экспериментальный факт, что в области 2.5 eV в спектрах поглощения и излучения кристаллов  $\text{CdI}_2$ – $\text{PbI}_2$  не проявляются соответствующие оптические характеристики низкоэнергетических экситонов  $\text{PbI}_2$ . Анализируя этот результат, следует учесть, что поверхностные состояния играют решающую роль в динамике рекомбинационных процессов в наночастицах полупроводников. Кроме того, для объяснения уменьшения коэффициента поглощения более насыщенных молекулами  $\text{PbI}_2$  цеолитовых ячеек (по сравнению с ненасыщенными) авторы [15] допускают возможность поляритонного эффекта экситонов Френкеля. В настоящей работе нами показана значительная роль экситон-фононного взаимодействия примесного экситона  $\text{PbI}_2$  с кристаллическим полем решетки  $\text{CdI}_2$ , однако детальное изучение этого вопроса является предметом отдельного исследования.

## 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом АСМ проведены прямые наблюдения нанокристаллических включений примеси  $\text{PbI}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{CdI}_2$ . Показана возможность существования высокоэнергетического френкелевского катионного экситона и проведена оценка величины экситон-фононного взаимодействия. В области температур 4–25 K наблюдается свечение свободного экситона, а при  $T > 25$  K образуется сильно локализованное состояние этого экситона, в формировании которого основную роль играют изгибные колебания кристаллической решетки  $\text{CdI}_2$ .

## Список литературы

- [1] S. Bellucci, I. Bolesta, M. Cestelli Guidi, I. Karbovnyk, V. Lesivciv, F. Micciulla, R. Pastore, A.I. Popov, S. Velgosh. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 395 015 (2007).
- [2] I. Bolesta, S. Velgosh, Yu. Datsiuk, I. Karbovnyk, V. Lesivciv, T. Kulay, A.I. Popov, S. Bellucci, M. Cestelli Guidi, A. Marcelli, M. Piccinini. Rad. Measurement **42**, 851 (2007).

- [3] N. Sallacan, R. Popovitz-Biro, R. Tenne. *Solid State Sci.* **5**, 905 (2003).
- [4] M. Idrish Miah. *J. Phys. Chem. B* **113**, 1652 (2009).
- [5] M. Idrish Miah. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 187 (2009).
- [6] Y. Nozue, Z.K. Tang, T. Goto. *Solid State Commun.* **73**, 531 (1990).
- [7] T. Goto, S. Saito. *SPIE. Quantum Well Superlattice Physics IV* **1675**, 128 (1992).
- [8] В.Ф. Агебян, А.Ю. Серов. *ФТТ* **38**, *1*, 122 (1996).
- [9] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag, R. Chaim. *J. Phys. Chem.* **98**, 5, 1459 (1994).
- [10] T. Goto, M. Ueta. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 6, 1512 (1970).
- [11] T. Hayashi, T. Ohata, M. Watanabe, S. Koshino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, *12*, 4629 (1994).
- [12] А.В. Глосковский, М.Р. Панасюк, Л.И. Ярицкая, Н.К. Глосковская. *ФТТ* **45**, 3, 390 (2003).
- [13] І.М. Болеста, Н.К. Глосковська, Н.В. Глосковська, М.Р. Панасюк, Л.І. Ярицька. *УФЖ* **53**, 2, 164 (2008).
- [14] E. Doni, G. Grosso, G. Harbeke, E. Tosatti. *Phys. Status Solidi B* **2**, 569 (1975).
- [15] K. Mallik, T.S. Dhami. *Phys. Rev. B* **58**, *19*, 13055 (1998).
- [16] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 6, 2090 (1991).
- [17] М.С. Бродин, И.В. Блонский, А.С. Крочук, Т.С. Стецишин. *ФТТ* **32**, 2, 627 (1990).
- [18] В.М. Агранович, Б.П. Антонюк, Е.П. Иванова, А.Г. Мальшуков. *ЖЭТФ* **72**, 2, 614 (1977).
- [19] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, В.А. Корнийчук, А.П. Литвинчук, В.Д. Бондарь, А.Б. Лыскович. *УФЖ* **27**, 7, 1046 (1982).