

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ І. ФРАНКА

На правах рукопису

ГРУДЗІНСЬКИЙ  
Аркадій Сергійович

ПАРАМАГНЕТИЗМ, СТРУКТУРА ТА  
ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ДОМШКОВИХ  
ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ШАРУВАТИХ  
ГАЛОГЕНІДІВ

01.04.10 — Фізика напівпровідників та діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

*Грудзинський*

Львів — 1996

621.315.59  
534.226

АВ 36.765

Дисертацією є рукопис.

\*Роботу викопано у Львівському державному університеті імені І. Франка

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00760851 (R)

Науковий керівник —

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
Бондар Вячеслав Дмитрович.

Офіційні опоненти —

доктор фізико-математичних наук, професор  
Носенко Анатолій Єрофійович,  
кандидат фізико-математичних наук, професор  
Вайданич Василь Іванович.

Провідна організація —

Інститут Фізики НАН України, м. Київ.

Захист дисертації відбудеться 12 лютого 1997 р. о 15.20 на засіданні спеціалізованої Ради Д 04.04.08 при Львівському державному університеті ім. І. Франка (290005, Львів, вул. Драгоманова, 50, аудиторія № 1).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірені печаткою, просимо надсилати на адресу: 290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50, фізичний факультет, вченому секретарю.

Автореферат розіслано "10" січня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої Ради Д 04.04.08  
доктор фіз.-мат. наук, професор

Л. Блажів. БЛАЖИЄВСЬКИЙ Л. Ф.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Кристали галоїдних сполук кадмію (ГСК) типу  $A^{II}B_2^{VI}$  є предметом особливої уваги в сучасному матеріалознавстві. Ця увага зумовлена тим, що дані кристали за своїм складом та фізичними властивостями займають проміжне положення між добре вивченими діелектриками — кристалами типу  $A^IVB^{VII}$  та напівпровідниками — кристалами типу  $A^{IV}B^{VI}$ . Шарувата структура, зумовлена наявністю сильного іонно-ковалентного зв'язку між іонами одного шару та слабого Ван-дер-Ваальсового зв'язку між шарами, є причиною сильної анізотропії фізичних властивостей кристалів ГСК. Це робить можливим створення елементів оптоелектроніки ультрафіолетового (УФ) та рентгенівського діапазонів на основі ГСК.

Фізичні властивості кристалів ГСК, що використовуються на практиці, зумовлені домішками. Домішка міді надає цим кристалам світлочутливості, що використовується для оптичного і голографічного запису інформації. Домішки рідкісноземельних елементів є ефективними люмінесцентними активаторами. Домішки групи заліза також суттєво впливають на люмінесцентні процеси в багатьох кристалах.

Існування в структурі ГСК стехіометричних вакансій у міжшаровому проміжку зумовлює можливість входу в кристали в різноманітних кристалографічних положеннях, а також утворення складних дефектів з іншими домішковими центрами та структурними дефектами кристалу, від чого суттєво залежать фізичні властивості активованих кристалів. У зв'язку з цим вивчення закономірностей утворення домішкових центрів у кристалічній ґратці ГСК є важливим та актуальним як з наукової, так і з практичної точок зору.

**Мета роботи** — дослідити за допомогою електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та оптичних методів симетрію, положення у кристалічній ґратці, зарядовий стан та

ІНБ ім. В. Стефаника  
АН України

параметри спін-гамільтоніану домішкових центрів міді, рідкісноземельних елементів європію та гадолінію, а також домішок хрому та заліза та у кристалах галогідних сполук кадмію.

В процесі роботи вирішувались наступні завдання:

- вирощування кристалів шаруватих галогенідів, легованих перехідними елементами;
- удосконалення радіоспектрометру та автоматизація вимірювань шляхом сполучення його з комп'ютером IBM;
- дослідження оптичних та парамагнітних властивостей домішки міді в ряді кристалів  $\text{CdCl}_2\text{—CdBr}_2\text{—CdI}_2$ ;
- встановлення причин зміни зарядового стану іонів міді в гомологічному ряді кристалів  $\text{CdCl}_2\text{—CdBr}_2\text{—CdI}_2$ ;
- дослідження зарядового стану, симетрії та параметрів спін-гамільтоніану домішкових центрів європію у кристалах  $\text{CdI}_2\text{:Eu, Cu}$  у зв'язку з впливом домішки європію на світлочутливі властивості  $\text{CdI}_2\text{:Cu}$ ;
- дослідження зарядового стану та симетрії іонів гадолінію в кристалах  $\text{CdI}_2$  і  $\text{CdBr}_2$ ;
- дослідження парамагнітних та оптико-люмінесцентних властивостей домішок заліза та хрому в кристалах ГСК.

**Наукова новизна.**

- Вперше комплексно досліджено ЕПР та оптичні властивості домішкових центрів міді в кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}\text{—}(\text{CdBr}_2)_x\text{:Cu}$ .
- Вперше досліджено вплив енергетичних та структурних параметрів кристалу на зарядовий стан домішкових центрів міді в гомологічному ряді кристалів  $\text{CdCl}_2\text{—CdBr}_2\text{—CdI}_2$ .
- Вперше досліджувався взаємний вплив домішок міді і європію на парамагнітні та оптичні властивості кристалів  $\text{CdI}_2\text{:Eu, Cu}$ .
- Вперше досліджувалися зарядовий стан та структура домішкових центрів гадолінію в кристалах  $\text{CdI}_2\text{:Gd, CdBr}_2\text{:Gd}$ .
- Вперше досліджено парамагнітні та оптико-люмінесцентні властивості центрів хрому в кристалах  $\text{CdCl}_2\text{:Cr, CdI}_2\text{:Cr}$ .

**Практична цінність.**

- Встановлено закономірності входження катіонних домішок міді, європію, гадолінію, хрому та заліза в кристали

шаруватой структури  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ , що дає можливість створення ефективних люмінесцентних матеріалів.

- Результати дослідження оптичних властивостей та структури центрів міді в ряді кристалів  $\text{CdCl}_2$ — $\text{CdBr}_2$ — $\text{CdI}_2$  дають можливість створення фотохімічно чутливих матеріалів та датчиків УФ світла на їх основі.
- Встановлений вплив домішки европію на світлочутливі властивості кристалу  $\text{CdI}_2$ , зумовлені домішкою міді, дає можливість створювати матеріали з широким діапазоном властивостей: від радіаційно стійких до кристалів з високою світлочутливістю.

**Положення, що захищаються.**

1. В ряді кристалів  $\text{CdCl}_2$ — $\text{CdBr}_2$ — $\text{CdI}_2$ , активованих  $\text{CuCl}_2$ , домішка міді змінює свій зарядовий стан з  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cu}^0$  у  $\text{CdCl}_2$  на  $\text{Cu}^+$  у  $\text{CdBr}_2$  та  $\text{CdI}_2$ .
2. Зарядовий стан "мідних" центрів ( $\text{Cu}^+$  або  $\text{Cu}^{2+}$ ) у кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  визначається розташуванням електронних рівнів  $3d^9$  та  $3d^{10}$  міді відносно країв енергетичних зон, котре залежить від аніонного складу кристалу та ширини забороненої зони.
3. Вплив домішки европію на світлочутливі властивості кристалів  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ ,  $\text{EuCl}_3$  проявляється у деформації кристалічної ґратки іонами  $\text{Eu}^{2+}$ , що приводить до стабілізації світлочутливих мідь-вмісних комплексів.
4. При одночасній активації кристалів  $\text{CdI}_2$  домішками  $\text{CuI}$  та  $\text{EuCl}_3$  домішка европію заміщує кадмій у регулярних вузлах кристалічної ґратки та утворює центри  $\text{Eu}^{2+}$  аксіальної локальної симетрії.
5. Домішка гадолінію в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{GdBr}_3$ ,  $\text{CdBr}_2:\text{GdBr}_3$  утворює центр  $\text{Gd}^{3+}$  аксіальної локальної симетрії, що заміщує кадмій у катіонній підґратці, оточення якого зазнає деформації внаслідок зарядової компенсації.
6. У кристалах  $\text{CdCl}_2:\text{CrCl}_3$  домішка хрому утворює центри  $\text{Cr}^{3+}$ , що зумовлюють ЕПР та люмінесценцію у цих кристалах.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на Ювілейній науковій конференції присвяченій 40-річчю фізичного факультету Львівського університету (Львів, 27-28.05.1993), Міжнародній конференції з люмінесценції (Москва, ФІАН, 22-24.11.1994), Міжнародній науковій конференції, присвяченій 150 річниці з дня

народження видатного українського фізика І. Пулюя (Львів, 23-26.05.1995), Міжнародній конференції з оптичної діагностики матеріалів та пристроїв для опто-, мікро- та квантової електроніки (Київ, 11-13.05.1995), Першій міжнародній конференції з науки та технології дисплейних люмінофорів (Сан-Дієго, США, 14-16.11.1996), а також на щорічних наукових конференціях викладачів та співробітників Львівського університету (1993–1996 рр.).

**Публікації та внесок автора.** За матеріалами дисертації опубліковано одинадцять робіт, основні з яких наведено в кінці автореферату: В цих роботах автором належать результати і висновки, які опубліковано в дисертації та авторефераті. Основна частина експериментальних досліджень виконана особисто автором.

**Структура роботи.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури і містить 120 сторінок машинопису, 23 рисунки, 112 бібліографічних посилань.

## КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи, основні завдання, наукову новизну, практичну цінність результатів і положення, що виносяться на захист, коротко викладено зміст роботи за розділами.

Перший розділ містить огляд робіт, присвячених структурі та фізичним властивостям галюїдних сполук кадмію  $CdI_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdCl_2$ , як чистих, так і активованих домішками міді, європію та елементів групи заліза. Проаналізовано літературні дані з ЕПР, оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів ГСК з домішкою міді, природу можливих центрів та характеристику енергетичних переходів, зумовлених цією домішкою. Домішка міді зумовлює світлочутливість кристалів ГСК, яка проявляється у виникненні наведеного поглинання після опромінення УФ світлом. Відзначено, що у кристалах  $CdI_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdCl_2$  домішка міді може знаходитися у трьох зарядових станах —

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^0$  і займати різні кристалографічні положення. Фактори, що зумовлюють зарядовий стан та структуру "мідних" центрів у кристалах ГСК в літературі не обговорюються і потребують детального дослідження.

Проаналізовано оптичні та парамагнітні властивості кристалів ГСК з рідкісноземельними домішками та домішками групи заліза. Відзначено, що з кристалів ГСК, активованих рідкісноземельними елементами, досліджено лише моноактивований кристал  $\text{CdI}_2: \text{Eu}$ . З домішок групи заліза детально досліджено лише домішку марганцю у ГСК та заліза у  $\text{CdCl}_2$ . Дані про домішки гадолінію та хрому у ГСК в літературі відсутні. На основі проведеного огляду літератури визначено основні завдання дисертації.

У другому розділі описано методику вирощування кристалів, дослідження структури, зарядового стану та парамагнітних властивостей кристалів ГСК з домішками перехідних елементів.

Кристали вирощувалися з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера. Домішки у відповідній молярній концентрації вводилися в шихту у вигляді галоїдних солей. Як основний метод для визначення зарядового стану та структури домішкових центрів використовувався електронний парамагнітний резонанс. Основні вимірювання ЕПР провадилися на радіоспектрометрі АЭ 4700 з частотою ВЧ поля 9,45 ГГц при температурах 77 К та 300 К. Симетрія центрів визначалася шляхом дослідження кутової залежності спектрів ЕПР. Розташування домішкових енергетичних рівнів визначалося на основі досліджень спектрів поглинання, електро- та фотопровідності. Установки для вимірювання спектрів ЕПР, поглинання та люмінесценції під'єднані до комп'ютера IBM, що дозволяє автоматизувати вимірювання та обробку результатів. Світлочутливість кристалів досліджувалася шляхом вимірювання наведеного поглинання, викликаного додатковим опроміненням УФ світлом.

У третьому розділі викладено результати досліджень кристалів  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  та  $\text{CdI}_2$  з домішкою міді. На основі досліджень ЕПР встановлено, що в гомологічному ряді кристалів  $\text{CdCl}_2$ — $\text{CdBr}_2$ — $\text{CdI}_2$  домішка міді при введенні у кристал у вигляді  $\text{CuCl}_2$  зберігає валентність у матриці  $\text{CdCl}_2$  та змінює свій зарядовий стан на  $\text{Cu}^+$  у  $\text{CdBr}_2$  і  $\text{CdI}_2$ . З метою встановлення причин такої поведінки домішки міді у даних

кристалах проведено комплексні дослідження ЕПР та оптичних властивостей кристалів складу  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$ , для  $0 \leq x \leq 1$ . Кристали  $\text{CdCl}_2$  та  $\text{CdBr}_2$  мають однакову кристалічну структуру, але відрізняються шириною забороненої зони.

В кристалах  $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}_2$  з домішкою міді спостерігається спектр ЕПР, зображений на рис. 1. При температурі рідкого азоту цей спектр складається з широкої анізотропної смуги з  $g_1=2,181 \pm 0,005$  та  $g_2=2,157 \pm 0,005$  і чотирьох супутніх

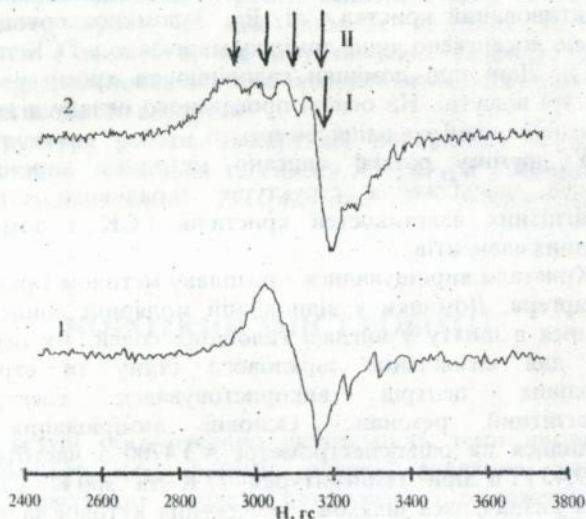


Рис. 1. Спектр ЕПР кристалу  $\text{CdCl}_2:\text{Cu}$  при 300 К (кр. 1) і при 77 К (кр. 2).

ізотропних ліній, котрі накладаються на цю смугу. Аналіз спектру ЕПР показав, що широка анізотропна смуга (I, рис. 1) описується спин-гамільтоніаном, що відповідає центрам  $\text{Cu}^{2+}$ , котрі заміщують кадмій у регулярних вузлах кристалічної ґратки. Чотири супутніх лінії (II, рис. 1) відповідають надтонкій структурі спектру атомарної міді  $\text{Cu}^0$ , що входить у міжвузлові порожнини.

Встановлено, що інтенсивність сигналу ЕПР у кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  суттєво міняється при зміні  $x$  від 0 до 1 (рис. 2, кр. 1). У  $\text{CdCl}_2$  вона є максимальною, різко зменшується при збільшенні  $x$  і при  $x \geq 0.4$  спектр ЕПР практично зникає. Це свідчить про те, що вміст парамагнітних центрів  $\text{Cu}^{2+}$  при збільшенні  $x$  значно зменшується. Це зменшення можна пояснити переходом домішки міді у

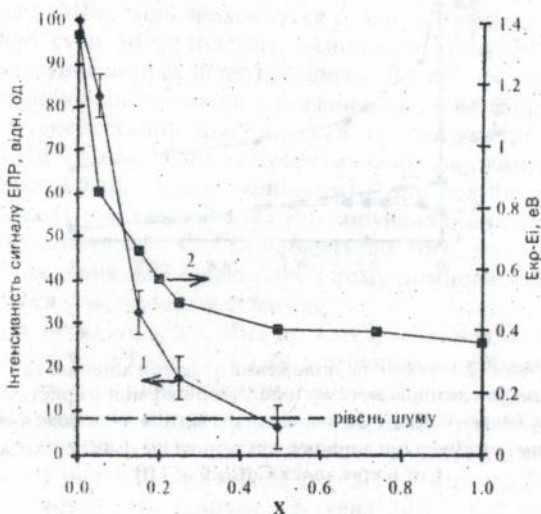


Рис. 2. Зміна інтегральної інтенсивності сигналу ЕПР, зумовленого іонами  $\text{Cu}^{2+}$  (кр. 1) та енергетичної відстані між положенням краю власного поглинання та максимумом активаторної смуги поглинання  $\Delta E = E_{кр} - E_1$  (кр. 2) в кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  в залежності від  $x$ .

непарамагнітний стан  $\text{Cu}^+$ .

З метою встановлення зв'язку між зарядовим станом домішки міді та енергетичними характеристиками кристалів  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  проводилось порівняння залежності інтенсивності сигналу ЕПР даних кристалів від  $x$  зі спектрами їх оптичного поглинання. Встановлено, що край власного поглинання при зміні  $x$  від 0 до 1 сильно зміщується у низькоенергетичну область (більше, ніж на 1 еВ, рис. 3, кр. 1), що свідчить про суттєве зменшення ширини забороненої зони.

Для оцінки енергетичних характеристик домішки міді було використано положення домішкових смуг поглинання. Положення головної домішкової смуги поглинання в області 4,07 - 4,37 eV, що відповідає переходу  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  у центрі  $\text{Cu}^+$  (1), змінюється мало порівняно зі зміною ширини забороненої зони (приблизно на 0,3 eV, рис. 3, кр. 2). Цій смузі поглинання у  $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$  відповідає максимум

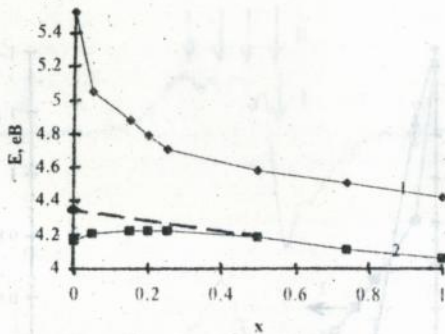


Рис. 3. Енергетичне положення краю поглинання та максимуму домішкової смуги поглинання I міді у кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}-(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  в залежності від  $x$ . \* — положення максимуму смуги поглинання, що відповідає  $d \rightarrow s$  переходу у  $\text{Cu}^+$  в кристалах  $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$  [1].

фотопровідності. На підставі цього факту можна зробити висновок, що збуджений стан міді  $3d^9 4s$  лежить у зоні провідності. Цей висновок узгоджується з літературними даними [II, III]. Мала зміна положення смуги поглинання "мідних" центрів у кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}-(\text{CdBr}_2)_x:\text{Cu}$  зі зміною  $x$ , свідчить про те, що енергетична відстань домішкового рівня  $3d^{10} \text{Cu}^+$  від дна зони провідності змінюється мало порівняно зі зміною ширини забороненої зони. Таким чином, зменшення ширини забороненої зони при збільшенні  $x$  приводить до зміни відстані домішкового рівня  $3d^{10} \text{Cu}^+$  від стелі валентної

1 Положення смуги поглинання, що відповідає  $d \rightarrow s$  переходу у  $\text{Cu}^+$  в кристалах  $\text{CdCl}_2$  наведено в роботі [1].

зони, і цю зміну можна простежити за зменшенням енергетичної відстані між положеннями краю власного поглинання та максимуму основної домішкової смуги поглинання  $E_{кр} - E_1$  (рис. 2, кр. 2). Зміна інтенсивності сигналу ЕПР корелює зі зміною  $E_{кр} - E_1$ .

Виходячи з комплексу отриманих результатів, причина зміни зарядового стану міді з  $Cu^{2+}$  у  $CdCl_2$  на  $Cu^+$  у  $CdBr_2$  може бути пов'язана з різним розташуванням домішкових рівнів міді відносно енергетичних зон цих кристалів та рівня Фермі.

З наших експериментальних даних випливає, що в кристалах  $CdBr_2$  мідь знаходиться в однозарядному стані  $Cu^+$  (основний стан  $3d^{10}$ ). Відстань основного стану  $3d^{10} Cu^+$  від стелі валентної зони складає приблизно 0,5 еВ, про що свідчать дані з вимірювань оптичного поглинання та фотопровідності. Оскільки енергетична відстань між основними рівнями  $3d^9 Cu^{2+}$  та  $3d^{10} Cu^+$ , згідно з теоретичними оцінками, складає приблизно 0,6 еВ, можна припустити, що рівень  $3d^9$  міді у  $CdBr_2$  лежить у валентній зоні. Розташування рівня Фермі вище основного стану  $3d^{10} Cu^+$  приводить до того, що імовірність заповнення рівня  $3d^{10}$  є великою, і тому домішка міді у  $CdBr_2$  знаходиться у зарядовому стані  $Cu^+$ .

При переході від  $CdBr_2$  до  $CdCl_2$  збільшується ширина забороненої зони і відстань між домішковими рівнями міді та краєм валентної зони. Таким чином, у кристалах  $CdCl_2$  відстань рівня  $3d^{10}$  від стелі валентної зони перевищує 1 еВ, і рівень  $3d^9$  міді буде знаходитись у забороненій зоні. Розміщення рівня Фермі нижче рівня  $3d^{10}$  міді приводить до того, що імовірність заповнення рівня  $3d^{10}$  у  $CdCl_2$  є малою порівняно з  $CdBr_2$ , і тому домішка міді у  $CdCl_2$  знаходиться у двозарядному стані. Можливість знаходження рівня Фермі у  $CdBr_2$  вище, ніж у  $CdCl_2$ , підтверджується тим, що у  $CdBr_2$ , як і в  $CdI_2$  присутні міжвузлові центри однозарядної міді  $Cu_1^+$ , що служать зарядовим компенсатором. Оскільки центри  $Cu_{cd}^{2+}$  є акцепторами, а центри  $Cu_1^+$  — донорами, рівень Фермі у  $CdBr_2$  повинен лежати вище, ніж у  $CdCl_2$ , де центри  $Cu_1^+$  при легуванні домішкою міді у двоцвалентному стані відсутні.

Отримані результати показують, що світлочутливість кристалів  $CdCl_2:CuCl$  зумовлена перетворенням міді з однозарядної  $Cu^+$  у двозарядну  $Cu^{2+}$  під дією ультрафіолетового світла, тоді як в кристалах  $CdBr_2:Cu$  та  $CdI_2:Cu$  світлочутливість виникає в результаті фототермічного

розпаду комплексів типу  $\text{Cu}^+$ -власний дефект та утворення дефектів типу міжвузлової міді.

У четвертому розділі досліджено парамагнітні властивості кристалів  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdBr}_2$ , активованих рідкісноземельними елементами європію та гадолінію. Встановлено, що в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{Eu}, \text{Cu}$  світлочутливість різко зменшується у порівнянні з  $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ , що пов'язано з суттєвим впливом європію на домішку міді. З аналізу форми та симетрії спектру ЕПР цих кристалів (рис. 4) слідує, що даний спектр належить іонам  $\text{Eu}^{2+}$ , що знаходяться у кристалічному полі тригональної симетрії. Відсутність центрів  $\text{Eu}^{3+}$  підтверджується тим, що в кристалах  $\text{CdI}_2$  не спостерігається характерна смуга люмінесценції в області 605—625 нм, зумовлена переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  в центрі  $\text{Eu}^{3+}$ , яка спостерігається у матрицях оксидів та оксисульфідів [3, 4]. Оскільки домішка європію вводилася в кристал у вигляді  $\text{EuCl}_3$ , а дослідження ЕПР свідчать про наявність центрів  $\text{Eu}^{2+}$ , це вказує на те, що наявність домішки однозарядної міді не приводить до утворення центрів трьохвалентного європію, що могло б спричинятися зарядовою компенсацією. Отже, домішка європію в кристалах  $\text{CdI}_2$  заповнює свою електронну оболонку до стану  $\Gamma_7$ , що відповідає зарядовому стану  $\text{Eu}^{2+}$ . Таким чином, в даних кристалах реалізується принцип індукованої валентності — нав'язування валентності домішковому іону матрицею основної речовини. В кристалах  $\text{CdI}_2$  ідентифіковано два типи центрів європію, що знаходяться у тригональному оточенні. Оточення одного центру відповідає основному політипу  $\text{CdI}_2$   $4\text{H}$ , а оточення другого — політипу  $2\text{H}$ , включення якого існують в кристалі внаслідок дефектів накладання шарів. Таким чином, використання спектру ЕПР  $\text{Eu}^{2+}$  як зонда дає інформацію про політипний склад досліджуваних кристалів.

Визначено параметри спін-гамільтоніану зазначених центрів європію у  $\text{CdI}_2$ . Ці параметри наведено у Таблиці 1. За допомогою даних параметрів було описано у першому наближенні теорії збурень кутову залежність спектрів ЕПР.

Таким чином, іон європію в кристалах  $\text{CdI}_2$  знаходиться у двозарядному стані, заміщує кадмій у кристалічній ґратці та не проявляється в інших позиціях — міжвузлі та між шарами. Вплив домішки європію на світлочутливість  $\text{CdI}_2$  проявляється через деформацію кристалічної ґратки домішкою європію,

Таблиця 1

Параметри спин-гамільтоніану центрів  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{Eu}, \text{Cu}$ .

	$g$	$b_2^0, e$	$b_4^0, e$	$b_6^0, e$	$b_4^3, e$	$b_6^3, e$	$b_6^6, e$
Спектр I, 300 К	1,952	-375	15	0,7	46	-0,2	6,7
Спектр I, 77 К	1,958	-425	.17	2,27	45	-0,8	21,86
Спектр II, 77 К	1,964	-330	10	3,7	25,8	-1.3	36

внаслідок якої стабілізуються світлочутливі мідь-вмісні комплекси.

З метою більш детального вивчення поведінки домішок рідкісноземельних елементів у кристалах ГСК досліджено кристали  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdBr}_2$ , активовані домішкою гадолінію у вигляді  $\text{GdBr}_3$ . В цих кристалах спостерігається спектр ЕПР, характерний для іонів  $\text{Gd}^{3+}$  (основний стан  $^8\text{S}_{7/2}$ ). Визначено  $g$ -фактор і параметри спин-гамільтоніану центрів  $\text{Gd}^{3+}$  у  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdBr}_2$  (Таблиця 2). На відміну від спектрів ЕПР  $\text{CdI}_2:\text{Eu}, \text{Cu}$  спектри ЕПР  $\text{CdI}_2:\text{Gd}$  та  $\text{CdBr}_2:\text{Gd}$  є несиметричними відносно середнього значення магнітного поля. При дослідженні

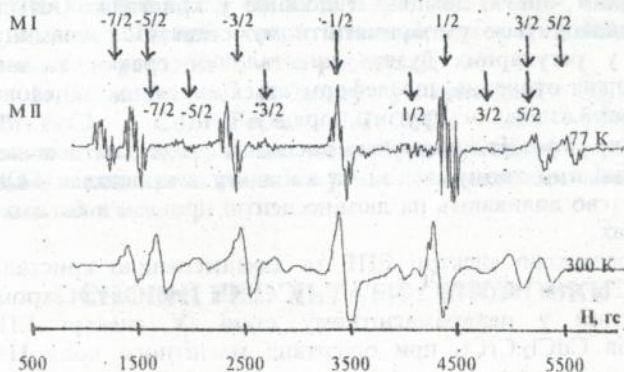


Рис. 4. Спектр ЕПР кристалів  $\text{CdI}_2:\text{Eu}, \text{Cu}$ . Стрілками позначено переходи між рівнями  $M$  та  $M+1$

Параметри спін-гамільтоніана іонів  $Gd^{3+}$  у  $CdI_2$  та  $CdBr_2$ .

	g	$b_2^0, e$	$b_4^0, e$	$b_6^0, e$	$b_3^3, e$	$b_5^3, e$	$b_6^3, e$
$CdI_2:Gd$	1,967	156	-4,8	23	92	-8	220
$CdBr_2:Gd$	1,985	-212	-11	16	0	-6	-153

кутової залежності у спектрі спостерігається близько 20 ліній ЕПР, що значно перевищує теоретично очікувану кількість для центрів  $Gd^{3+}$ . Кутова залежність спектру ЕПР  $CdI_2:Gd$  та  $CdBr_2:Gd$  відрізняється від куткової залежності центрів  $Gd^{3+}$  у тригональному оточенні. Дані експериментальні результати зумовлені деформацією кристалічного оточення центрів гадолінію внаслідок зарядової компенсації. Зарядовим компенсатором для  $Gd^{3+}$  може бути однозарядний катіон у сусідній з гадолінієм катіонній позиції. Цей зарядовий компенсатор деформує оточення гадолінію вздовж осі другого порядку. Оскільки можливі три різних орієнтації осі деформації відносно осі  $c$  кристалу, в даних кристалах спостерігаються спектри ЕПР від трьох магнітно нееквівалентних центрів гадолінію. З цієї причини в кристалах  $CdI_2:Gd$  та  $CdBr_2:Gd$  спостерігається велика кількість ліній ЕПР.

Таким чином, домішка гадолінію у кристалах  $CdI_2$  та  $CdBr_2$  знаходиться у парамагнітному стані  $Gd^{3+}$ , заміщує кадмій у регулярних вузлах кристалічної ґратки та має тригональне оточення, що деформується внаслідок зарядової компенсації вздовж осі другого порядку.

П'ятий розділ присвячено дослідженню деяких домішок групи заліза — хрому, заліза та кобальту в кристалах ГСК, котрі суттєво впливають на люмінесцентні процеси в багатьох кристалах.

Досліджено спектри ЕПР та люмінесценцію кристалів  $CdI_2:CrCl_3$  та  $CdCl_2:CrCl_3$ . У  $CdI_2:Cr$  домішка хрому знаходиться у непарамагнітному стані. У спектрі ЕПР кристалів  $CdCl_2:CrCl_3$  при орієнтації магнітного поля  $H \perp c$  (рис. 5) виділяються три лінії, симетричні відносно  $H=3370$  e ( $g=2,001 \pm 0,005$ ), що свідчить про наявність парамагнітного центру  $Cr^{3+}$  в кристалі. При орієнтації магнітного поля  $H \parallel c$  у спектрі ЕПР спостерігаються також інші лінії, зумовлені додатковими парамагнітними центрами. У спектрах люмінесценції кристалів  $CdCl_2:Cr$  спостерігаються декілька

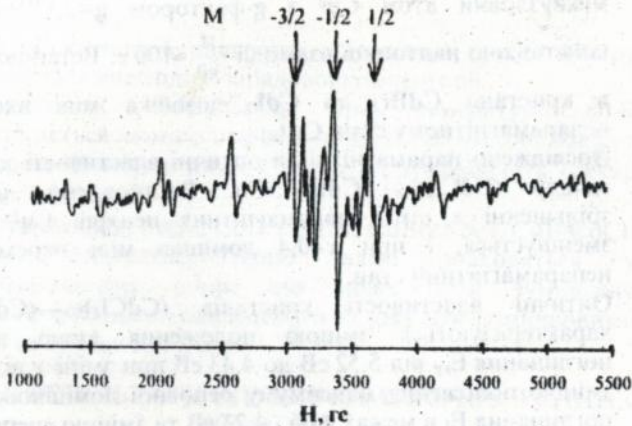


Рис. 5. Спектр ЕПР кристалу  $\text{CdCl}_2:\text{CrCl}_3$  при 300 К,  $\text{H}\perp c$ . Стрілками позначено переходи між рівнями  $M$  та  $M+1$ .

смуг у видимій області з максимумом при 720 нм. З порівняння спектрів ЕПР та люмінесценції з властивостями домішкових центрів хрому в інших матрицях, в яких спостерігається свічення центрів  $\text{Cr}^{3+}$  у тій же спектральній області, слідує, що смуга люмінесценції, котра спостерігається у  $\text{CdCl}_2:\text{CrCl}_3$ , зумовлена переходом  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  у центрі  $\text{Cr}^{3+}$ .

Іони заліза та кобальту у кристалах  $\text{CdI}_2:\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdBr}_2:\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdBr}_2:\text{FeCl}$ ,  $\text{CdI}_2:\text{CoCl}_3$  не утворюють парамагнітних центрів, що може бути зумовлено наявністю сильного ковалентного зв'язку між домішковими іонами та іонами галогену.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Методом ЕПР досліджено активаторні центри, пов'язані з домішкою міді, в кристалах  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ . В кристалах  $\text{CdCl}_2$  ідентифіковано два типи парамагнітних центрів: іон  $\text{Cu}^{2+}$ , що заміщує кадмій у регулярному вузлі кристалічної

гратки з  $g$ -фактором  $g_1=2,157\pm 0,005$  та  $g_2=2,181\pm 0,005$ ; і міжвузловий атом  $\text{Cu}^0$  з  $g$ -фактором  $g=2,170\pm 0,005$  та константою надтонкої взаємодії  $\left| \frac{A}{g\beta} \right| \approx 100$  е. Встановлено, що

в кристали  $\text{CdBr}_2$  та  $\text{CdI}_2$  домішка міді входить у непарамагнітному стані  $\text{Cu}^+$ .

2. Досліджено парамагнітні та оптичні властивості кристалів складу  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x\text{:Cu}$ . Встановлено, що при збільшенні  $x$  вміст парамагнітних центрів  $\text{Cu}^{2+}$  значно зменшується, і при  $x \geq 0,4$  домішка міді переходить у непарамагнітний стан.
3. Оптичні властивості кристалів  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x\text{:Cu}$  характеризуються зміною положення краю власного поглинання  $E_{\text{кр}}$  від 5,52 еВ до 4,43 еВ при зміні  $x$  від 0 до 1, зміною положення максимуму основної домішкової смуги поглинання  $E_1$  в межах 4,06 - 4,23 еВ та зміною енергетичної відстані  $E_{\text{кр}} - E_1$  від 1,35 до 0,36 еВ при зміні  $x$  від 0 до 1. Встановлено кореляцію між оптичними та парамагнітними характеристиками в області зміни  $x$  від 0 до 0,4 в даних кристалах.
4. Запропоновано модель зміни зарядового стану домішкового іона міді в гомологічному ряді кристалів  $\text{CdCl}_2 - \text{CdBr}_2 - \text{CdI}_2$ . Зарядовий стан "мідних" центрів ( $\text{Cu}^+$  або  $\text{Cu}^{2+}$ ) у кристалах  $(\text{CdCl}_2)_{1-x}(\text{CdBr}_2)_x\text{:Cu}$  визначається розташуванням електронних рівнів  $3d^9$  та  $3d^{10}$  міді відносно країв енергетичних зон, котре залежить від аніонного складу кристалу та ширини забороненої зони.
5. Вплив домішки сворцію на світлочутливі властивості кристалів  $\text{CdI}_2\text{:CuI}$ ,  $\text{EuCl}_3$  проявляється у деформації кристалічної ґратки іонами  $\text{Eu}^{2+}$ , що приводить до стабілізації світлочутливих мідь-вмісних комплексів.
6. У поліактивованому кристалі  $\text{CdI}_2\text{:CuI}$ ,  $\text{EuCl}_3$  виявлено два типи парамагнітних центрів  $\text{Eu}^{2+}$ , що характеризуються аксіальною симетрією і розташовані у чотирьохшаровій 4Н ( $g=1,952\pm 0,005$  при 300 К та  $g=1,958\pm 0,005$  при 77 К) та двохшаровій 2Н ( $g=1,964\pm 0,005$  при 77 К) упаковці  $\text{CdI}_2$ .
7. Домішка гадолінію в кристалах  $\text{CdI}_2\text{:GdBr}_3$ ,  $\text{CdBr}_2\text{:GdBr}_3$  утворює центр  $\text{Gd}^{3+}$  аксіальної локальної симетрії ( $g=1,967\pm 0,005$  та  $g=1,985\pm 0,005$  відповідно), що заміщує

кадмій у катіонній підґратці. Оточення цього центру деформується внаслідок зарядової компенсації.

8. У кристалах  $\text{CdCl}_2:\text{CrCl}_3$  при температурі 80 К спостерігається люмінесценція в області 720 нм, пов'язана з переходом  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  в іонах  $\text{Cr}^{3+}$ , котрі зумовлюють спектр ЕПР ( $g=2,001 \pm 0,005$ ).
9. В кристалах  $\text{CdI}_2:\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdBr}_2:\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdBr}_2:\text{FeCl}$ ,  $\text{CdI}_2:\text{CoCl}_3$  домішки елементів групи заліза знаходяться у непарамагнітному стані, що може бути зумовлено наявністю сильного ковалентного зв'язку між домішковими іонами та іонами галогену.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ОПУБЛІКОВАНІ В НАСТУПНИХ РОБОТАХ

1. Бондар В. Д., Грудзинский А. С., Зарицкий И. М., Колесник С. П. Электронный парамагнитный резонанс, параметры и структура центров в кристаллах йодистого кадмия с примесями меди и европия. — ФТТ, 1995, т. 37, N 1, с. 101-106.
2. Bondar V., Groodzinsky A., Popovych S., Pastyrsky Ya., Savchuk O. Investigation of photolysis and photochemical transformations in metal layer halides with optical methods. — Proc. SPIE, 1995, v.2648, p. 182—186.
3. Bondar V. D., Grytsiv M. Ya., Groodzinsky A. S., Vasyliv M. Ya. Cathodoluminescent characteristics and light technical parameters of thin film screens based on rare earth elements oxides and oxisulfides. — Proceedings SPIE, 1995, v. 2648. p. 339—342.
4. Bondar V. D., Grytsiv M. Ya., Groodzinsky A. S., Vasyliv M. Ya., Chakhovskoi A. G., Hunt C. E., Trujillo J. T., Malinowski M. E., Felter T. E. Energy-controlled variable color thin film luminescent screens. — Extended abstracts of the first international conference on the science and technology of display phosphors, 14-16.11 1995, San-Diego, California, p. 283—285.
5. Бондар В. Д., Грудзинский А. С., Попович С. Т., Савчук О. М. ЭПР и оптико-люминесцентные процессы, обусловленные медью и европием в кристаллах галогенидов кадмия. — Тезисы докл. межд. конф. по люминесценции, Москва, ФИАН, 22-24.11.1994, с. 244.

## СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- I. Kan'no K., Naoé S., Mukai S., Nakai Y., Miyanaga T. Optical absorption of Cu-centers in  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{CdBr}_2$  single crystals.— *Solid State Commun.*, 1973, v. 13, N 9, p. 1325—1328.
- II. Payne S. A., McClure D. S. Photoionization Pathways of  $\text{Cu}^+$  in  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{CdBr}_2$ .— *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, N 7, p. 1379-1385.
- III. Китык И. В. Зонная структура и нелинейные восприимчивости неорганических кристаллов.— Дис. докт. физ.-мат. наук.— Львов, 1991.— 308 л.

*Grudzinsky A. S. Paramagnetism, structure and regularities of forming of impurity defects in layer halide crystals (manuscript).*

The thesis advanced for degree of Philosophy Doctor in specialty 01.04.10 — Physics of semiconductors and insulators, I. Franko Lviv State University, Lviv, 1996.

It is shown in the thesis that different charge state of copper impurity ions in homological series of crystals  $\text{CdCl}_2\text{—CdBr}_2\text{—CdI}_2$  is reasoned by difference between energy characteristics of these crystals, such as band gap width and mutual location of the impurity states of copper and Fermi level. Paramagnetic properties, charge state and structure of rare earth impurities Eu, Gd and impurities of iron group Cr, Fe, Co are studied.

Key words: cadmium halides, electron paramagnetic resonance, structure of the impurity defects.

*Грудзинский А. С. Парамагнетизм, структура и закономерности образования примесных дефектов в кристаллах слоистых галогенидов (рукопись).*

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 — физика полупроводников и диэлектриков, Львовский государственный университет им. И. Франко. Львов. 1996.

В работе показано, что различное зарядовое состояние примесных ионов меди в гомологическом ряду кристаллов  $\text{CdCl}_2\text{—CdBr}_2\text{—CdI}_2$  обусловлено различием энергетических характеристик этих кристаллов: ширины запрещенной зоны и взаимного расположения примесных уровней меди и уровня Ферми. Исследованы парамагнитные свойства, зарядовое состояние и структура примесей редкоземельных элементов Eu, Gd и элементов группы железа Cr, Fe, Co.

Ключевые слова: галогидные соединения кадмия, электронный парамагнитный резонанс, структура примесных дефектов.

440335

AB 36.765  
**AB 36.765**

Підписано до друку 09.01.97. Формат 60x84/16. Папір друк. МІ.  
Друк офсети. Умови. друк. арк. 1,25. Обл.-вкл. арк. 1,25.  
Умови. фарб. відб. 1,3. Тираж 100. Зам. 12.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету  
Ім. Івана Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.