

## ВИВЧЕННЯ ФОТОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ У МОНОКРИСТАЛАХ $CdJ_2$ З ДОМІШКОЮ МІДІ МЕТОДОМ ЕПР

С.А.Пирога

Волинський університет ім. Лесі Українки

263009, м. Луцьк, пр. Волі, 13 (Україна)

У спеціально нелегованих і легованих міддю монокристалах  $CdJ_2$  методом ЕПР досліджено кінетику генерації парамагнітних центрів у процесі високотемпературного відпалу ( $T=420$  К). Доведено, що механізм здійснення ФХР полягає в асоціації глибоких акцепторів з донорами: акцептором є мідь у підгратці кадмію, а донором - вакансія у підгратці йоду.

У наш час фізичні механізми і моделі фотохімічних реакцій (ФХР) стали привабливими об'єктами для різнобічних фізичних досліджень. Процеси ФХР у напівпровідниках, у результаті яких дефекти створюються за наявності звичайних теплових носіїв струму, можуть вивчатися як особлива "наднизькоенергетична" область радіаційної фізики напівпровідників, яка суттєво доповнює загальну картину радіаційних процесів, що протікають у кристалах. У монокристалах  $CdJ_2$ , легованих міддю, при опроміненні їх світлом у ділянці фундаментального поглинання спостерігаються ФХР. Їх зовнішнім проявом є зміна оптичної густини кристала в широкій спектральній ділянці (видимій та ближній ІЧ) [1]. Ефективність перебігу ФХР залежить від температури: вона максимальна при температурі 240-250 К і зменшується як при підвищенні так і при зниженні температури [2]. Зворотні зміни у кристалі відбуваються після відпалу при температурі вище кімнатної, але відновлення початкового значення оптичної густини досягається лише після відпалу при 500 К [2]. Завдяки цьому монокристали  $CdJ_2 - CuJ$  є перспективними для використання їх як різноманітних запам'ятовуючих пристроїв та реверсивного середовища для голографічного запису інформації.

При дослідженні можливих механізмів ФХР тривалий час ігнорувалася роль двовалентної домішки міді у цьому процесі, головним чином через невдалі спроби зафіксувати центри  $Cu^{2+}$  методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [3, 4]. Недавно опубліковані результати дослідження мідних центрів у монокристалах  $CdJ_2$  методом ЕПР [5] є вагомим підставою для перегляду можливих механізмів здійснення ФХР. З цією метою методом ЕПР досліджено кінетику зміни концентрації парамагнітних центрів міді у процесі високотемпературного відпалу для нелегованих та легованих домішкою міді кристалів  $CdJ_2$ .

Досліджені кристали вирощували методом Бріджмена—Стокбаргера. Вихідні компоненти  $CdJ_2$  і  $CuJ$  марки "ЧДА" попередньо очищалися спрямованою кристалізацією. Деталі технологічного процесу синтезу і вирощування монокристалів наведено в [3], а спектри ЕПР парамагнітних центрів міді та їх параметри описано раніше [5]. Кінетика генерації центрів  $Cu^{2+}$  досліджувалась у такий спосіб: при температурі 293К кристал опромінювався  $N_2$ -лазером ( $\lambda = 331.1$  нм, потужність  $P = 30$  мВт/см<sup>2</sup>) протягом 12 хв для того, щоб у кристалі пройшли фотохімічні реакції. Потім лазер вимкнували і проводили вимірювання спектра ЕПР при 293К. Далі

кристал нагрівали до температури відпалу (420 К) і стабілізували. Спектр ЕПР центрів  $\text{Cu}^{2+}$  фіксувався періодично. Періодичність вимірювання складала 2 хв. Вимірювання виконано на ЕПР-спектрометрі типу R-1307.

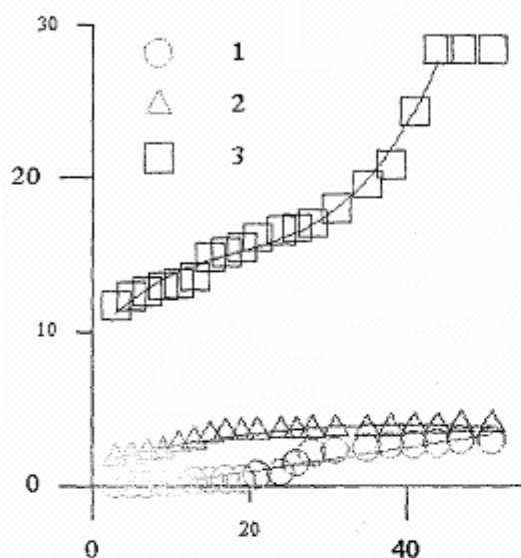


Рис. 1 Кінетика термогенерації парамагнітних центрів міді в  $\text{CdJ}_2$  при 420 К для чистих (1) і легованих міддю 0.05 - (2) та 0.5 - (3) моль. %. Результати апроксимації поліномами наведено суцільними кривими

Кінетика генерації парамагнітних центрів  $\text{Cu}^{2+}$  при відпалі в темноті наведена на рис. 1. У чистих монокристалах  $\text{CdJ}_2$ , де концентрація домішки міді за даними спектрального аналізу складає величину порядку  $10^{-5}$  %, сигнал ЕПР дуже слабкий (крива 1). При високотемпературному (420 К) відпалі концентрація центрів  $\text{Cu}^{2+}$  збільшується і досягає квазістаціонарного значення. Крива кінетики добре апроксимується поліномом другого степеня  $I_{\text{ЕПР}} = -0.525 + 0.071t + 8.85 \cdot 10^{-5}t^2$ . Для концентрації домішки 0.05 моль. % ця тенденція зберігається, хоча і у суттєво інших пропорціях  $I_{\text{ЕПР}} = 1.460 + 0.124t - 1.55 \cdot 10^{-3}t^2$ . Для концентрації 0.5 моль. % ситуація принципово відмінна. Цю залежність не вдається описати поліномом другого

степеня. Вона описується лише поліномом третього  $I_{\text{ЕПР}} = 9.417 + 0.657t - 0.028t^2 + 5.2 \cdot 10^{-4}t^3$  і тільки тоді, коли у апроксимацію не включати точки, які лежать на горизонтальній ділянці. Найявність горизонтальної ділянки в кінці процесу свідчить про досягнення квазістаціонарного значення. Однак спосіб, у який це квазістаціонарне значення досягається, є несподіваним: стрімкий ріст концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  раптово обривається. Можна вважати, що для концентрації домішки міді у кристалі 0.5 моль. % швидкість генерації парамагнітних центрів визначається їх концентрацією у кристалі, тобто генеровані у кристалі внаслідок термічного відпалу центри стають генераторами наступних процесів перезарядки і концентрація центрів  $\text{Cu}^{2+}$  збільшується лавиноподібно. Швидкий ріст раптово припиняється, оскільки зменшується концентрація центрів, які ще можуть перейти у парамагнітний стан. Горизонтальна ділянка на кривій кінетики (крива 3) є свідченням того, що вся введена у кристал мідь знаходиться у парамагнітному стані. Такий характер кінетики, очевидно, є результатом далекодійної взаємодії домішкових центрів міді. Відстань між домішковими центрами міді можна оцінити на підставі таких міркувань. Концентрації домішки міді 0.5 моль % відповідають концентрації атомів міді в одиниці об'єму порядку  $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ , тоді як концентрація атомів кристала  $\text{CdJ}_2$ , оцінена за формулою  $\rho N_A/M$  ( $\rho = 5.6$   $\text{г/см}^3$ ,  $M = 366$  - відносна молекулярна маса), становить  $10^{22}$   $\text{см}^{-3}$ . У наближенні рівномірного розподілу атомів  $\text{Cu}$  по гратці кристалів за формулою  $r = N_{\text{Cu}}^{-1/3}$  оцінено відстань між атомами міді, яка становить 4.6 нм. При такій відстані між домішковими центрами їх безпосередня взаємодія малоймовірна. Ось чому така взаємодія можлива лише за посередністю кристалічної ґратки. Тому мікроскопічні механізми, що викликають далекодійну взаємодію парамагнітних центрів міді, можуть бути з'ясовані лише після

детального вивчення фононного спектра як нелегованих, так і легованих міддю кристалів.

Однак і без детального дослідження фононного спектра можна висловити певні міркування щодо механізмів такої взаємодії. Як відомо [6], у зарядовому стані  $\text{Cu}^{2+}$  можливі принаймні два еквівалентних положення рівноваги, між якими здійснюються переходи як внаслідок термічної активації через бар'єр (температура вища за 243 К), так і за механізмом Бургуена при циклічній перезарядці мідних центрів. Коливання домішки  $\text{Cu}^{2+}$ , що здійснюються з частотою реорієнтації, супроводжуються великими гратковими релаксаціями [7] і при достатній концентрації домішкових центрів можуть стимулювати перехід у парамагнітний стан міді у комплексах або в результаті зміни їх кристалічного оточення, або через пониження енергетичного бар'єра іонізації рівнів  $\text{Cu}^+$ . Коли переважна частина мідних центрів виявиться у парамагнітному стані, їх генерація припиняється, а крива кінетики виходить на насичення, що і спостерігається експериментально. Цей механізм буде особливо ефективним у випадку збігу (або близькості) частот реорієнтаційних коливань домішки з однією із частот фононного спектра кристалічної ґратки. Очевидно, що відносна роль цього ефекту визначатиметься концентрацією парамагнітних центрів міді - центрів збудження фононної підсистеми кристала.

Оскільки вивчені процеси генерації парамагнітних центрів при високотемпературному відпалі є зворотними до тих, які відбуваються при ФХР, одержані результати дозволяють зробити висновок про можливий механізм здійснення ФХР. Можна вважати, що внаслідок протікання ФХР у кристалах  $\text{CdJ}_2$ , легованих  $\text{CuJ}$ , зростає концентрація домішкових центрів міді у непарамагнітному стані, імовірно, у вигляді одновалентних іонів. Умова локальної електронейтральності кристала

вимагає компенсації надлишкового заряду, що виникає у вузлі при заміщенні  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{Cu}^+$ . Ця компенсація можлива лише за рахунок інших дефектів, що мають протилежний заряд. Отже, у монокристалах  $\text{CdJ}_2$  з домішкою міді повинні виникати комплекси дефектів. Комплекси дефектів у  $\text{CdJ}_2$ , до складу яких входить мідь, що заміщає кадмій у регулярному вузлі кристалічної ґратки, і вакансія у підґратці йоду, досліджувалися у [8]. Перезарядка мідних центрів до  $\text{Cu}^{2+}$  (наприклад, внаслідок термічної іонізації) супроводжується послабленням взаємодії між складовими комплексу, стає можливим їх розпад. Звичайно, процес розпаду носить активаційний характер і тому швидкість розпаду залежатиме від температури, зростаючи із ростом останньої. Продуктами розпаду комплексу є парамагнітний центр  $\text{Cu}^{2+}$ , який і фіксується експериментально при дослідженні ЕПР. Таким чином, механізм ФХР у монокристалах  $\text{CdJ}_2$ , легованих  $\text{CuJ}$ , полягає у створенні комплексів дефектів, до складу яких входить домішка міді у непарамагнітному стані і вакансія у підґратці йоду. Через сильну взаємодію між домішковими центрами міді за посередністю кристалічної ґратки така перебудова дефектної структури кристала не є локальною.

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства //Под ред. А.Б.Лысковыча.- Львов: Вища школа, 1981.- 148с.
2. Рудка Н.Н. Рекомбинационные процессы и фотохимические превращения в кристаллах йодистого кадмия, активированных медью. Автореф. дис. ... канд. физ.-маг. наук. -Львов, 1990.-16с.
3. Бондарь В.Д. Грудзинский А.С., Зарицкий И.М., Колесник С.П.- Электронный парамагнитный резонанс, параметры и структура центров в кристаллах  $\text{CdJ}_2$  с

- примесями меди и европия// ФТТ.- 1995.- Т.37. - N1.- С.101-106.
4. Грудзінський А.С. Парамагнетизм, структура та закономірності утворення домішкових дефектів у кристалах шаруватих галогенідів: Дис... канд. фіз.-мат. наук.- Львів, 1996. -140с.
  5. Пирога С.А. Електронний парамагнітний резонанс мідних центрів в монокристалах  $CdJ_2$  // Науковий вісник Волинського ун-ту. 1998.- N6.- С.168-171.
  6. Пирога С.А., Олексеюк І.Д. Експериментальне спостереження радіаційно-стимульованої поляризації в монокристалах  $CdJ_2$  //Функціональні матеріали. -1997.- Т.4.- N1.- С.31-34.
  7. Пирога С.А., Олексеюк І.Д. Про механізм домішкової індукованої фотопровідності в монокристалах  $CdJ_2$  // УФЖ.- 1997. - Т.42, N4. - С.472-474.
  8. Пирога С.А., Олексеюк И.Д. Оже-взаимодействие глубоких центров в монокристалах  $CdJ_2$  //Изв. АН СССР: сер. Неорганические материалы.- 1989.- Т.24.- N2.- С.254-257.

## STUDY OF PHOTOCHEMICAL REACTIONS FOR $CdJ_2$ SINGLE CRYSTALS WITH COPPER DOPING BY EPR METHOD

**S.A. Piroga**

Volin L.Ukrainka university

Ukraine ,263009, Lutsk, pr. Voli, 13

For the special copper doping  $CdJ_2$  single crystals using EPR method the kinetics of paramagnetic centers have been investigated during the process of the high temperature annealing ( $T=420$  K). It has been shown that the mechanism PCR realization consists of the association of the deep level acceptors with donors: copper atoms are acceptors into cadmium sublattice and vacancy into iodine sublattice is a donor.