

А.В. Крамар, Н.К. Крамар, С.В. Мельничук, П.І. Мельник<sup>1</sup>

## Спектр внутрішньоцентрових переходів на домішкових іонах 3d-групи у PbI<sub>2</sub>

*Чернівецький Національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 12, м. Чернівці, 58000, Україна  
kramar@itf.cv.ukrtel.net*

<sup>1</sup>*Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Методами теорії кристалічного поля з урахуванням міжконфігураційної взаємодії розраховані спектри частот внутрішньоцентрових переходів на домішкових атомах у шаруватому напівпровідниковому кристалі PbI<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** шаруватий кристал, дийодид свинцю, домішки перехідних елементів, спектри поглинання, теорія кристалічного поля.

*Стаття поступила до редакції 12.12.2004; прийнята до друку 23.01.2004.*

Напівпровідникові сполуки, леговані домішками металів перехідних груп, які можуть істотно змінювати властивості кристалу, є цікавими матеріалами з точки зору їх використання у якості елементної бази оптоелектроніки. З цієї причини проводяться активні експериментальні і теоретичні дослідження властивостей таких систем [1-3]. Зокрема, встановлено прояви явища кругового дихроїзму у шаруватих напівпровідниках MnI<sub>2</sub> [4], та CoI<sub>2</sub> [5], що робить привабливим їх використання у якості матеріалу для створення магнітооптичних датчиків. Проте, цьому перешкоджає суттєва нестійкість структури вказаних кристалів. На відміну від них, кристалічні ґратки PbI<sub>2</sub> і CdI<sub>2</sub> є стійкими і тому важливо дослідити вплив домішок перехідних елементів на їх властивості.

Метою даної роботи є теоретичне вивчення стану домішкових іонів з незаповненою 3d-оболонкою в кристалі PbI<sub>2</sub> та вивчення можливого їх впливу на оптичні властивості вказаної системи.

Сполука PbI<sub>2</sub> найчастіше кристалізується у вигляді шаруватої структури, типу CdI<sub>2</sub> (2H-політип), яка характеризується гексагональною щільною упаковкою аніонів (просторова група симетрії D<sub>3d</sub>) [6]. Катіони, в тому числі й домішкові іони групи заліза, розташовуються в октаедричних порожнинах між двома йодидними шарами. При цьому їх зовнішні електронні оболонки зазнають впливу сусідніх іонів йоду, що може спричинити додаткові розщеплення термів, тому задача зводиться до урахування впливу поля лігандів на електрони домішки. Задачі такого типу розв'язуються методами

слабкого або сильного кристалічного поля [7]. Зокрема, для кристалів дигалідів, до яких відноситься і PbI<sub>2</sub>, характерним є сильний вплив кристалічного поля, більший за енергію взаємодії електронів у оболонці, тому в подальшому використовується наближення сильного кристалічного поля.

Вплив октаедричного оточення на одноелектронний d-стан має два наслідки [7]: зсув рівня на деяку величину, та його розщеплення на два підрівні – двократно вироджений e<sub>g</sub> і трикратно вироджений t<sub>g</sub> зміщені відповідно на -4Dq та 6Dq (D і q – параметри кристалічного поля, величини яких становлять

$$D = \frac{35Ze^2}{4a^5}, \quad q = \frac{2}{105} < r^4 >_{3d},$$

де Z – заряд атома, a – міжатомна відстань, а  $< r^4 >_{3d} = \int dr \cdot r^4 |R_{3d}(r)|^2$ ). Проте теоретичний розрахунок цих величин не дає потрібної точності через складність визначення радіальної складової хвильової функції R<sub>3d</sub>(r) 3d-стану, тому здебільшого їх визначають з експерименту.

У випадку декількох електронів у d-оболонці необхідно врахувати також їх взаємодію. Для цього у наближенні Хартрі хвильові функції багатоелектронних станів зображають у вигляді симетризованих комбінацій детермінантів Слетера, побудованих із функцій одноелектронних станів e<sub>g</sub> та t<sub>g</sub>, у базисі яких знаходять власні значення гамільтоніану, що визначають енергетичний спектр домішкового атома [7].

У даній роботі проведено класифікацію багатоелектронних хвильових функцій домішкових іонів 3d-групи по незвідних представленнях точкової групи симетрії кристалу ( $O_h$ ), знайдено енергетичний спектр кожного з них у кристалічному полі і визначено енергії внутрішньоцентрових переходів між різними станами електронної системи домішок у електродипольному наближенні. За відсутності експериментальних даних, значення  $Dq$  та, необхідних для урахування кулонівської, обмінної та міжконфігураційної взаємодій, параметрів Рака [7] оцінювались відповідними величинами, визначеними для випадку ізольованих іонів, або підібраними за виглядом спектру поглинання, спостережуваним у інших сполуках. Результати розрахунків наведені у таблицях.

В результаті аналізу результатів розрахунку слід зробити такі висновки:

**Таблиця 5**

Дозволені переходи у  $PbI_2: V$   
( $Dq = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 755 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3257 \text{ cm}^{-1}$ )

№	Перехід з основного стану $^4A_2$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^2A_1$	18791
2.	$^2E$	15445
3.	$^2T_1$	14869
4.	$^4T_1$	19210
5.	$^4T_1$	10115
6.	$^2T_2$	21083 *
7.	$^2T_2$	19188 *
8.	$^4T_2$	6000 *

**Таблиця 6**

Дозволені переходи у  $PbI_2 Cr$   
( $Dq = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 810 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3565 \text{ cm}^{-1}$ )

№	Перехід з основного стану $^5E$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^1A_2$	6622
2.	$^3A_2$	21054
3.	$^3E$	21049
4.	$^1T_2$	19228
5.	$^1T_2$	14062
6.	$^3T_2$	18301
7.	$^3T_2$	6000 *

**Таблиця 7**

Дозволені переходи у  $PbI_2: Fe$   
( $Dq = 608,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 917 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 4040 \text{ cm}^{-1}$  [3])

№	Перехід з основного стану $^3T_2$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^1A_1$	20522
2.	$^1A_2$	13235
3.	$^3E$	23519 *
4.	$^5E$	6083 *
5.	$^1T_2$	20827 *
6.	$^1T_2$	15960 *
7.	$^3T_2$	23705 *
8.	$^3T_2$	17210 *

**Таблиця 1**

Дозволені переходи у  $PbI_2: Ni$   
( $Dq = 608,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 4850 \text{ cm}^{-1}$  [3])

№	Перехід з основного стану $^3A_2$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^1E$	17037
2.	$^1T_2$	10467
3.	$^3T_2$	6082 *

**Таблиця 2**

Дозволені переходи у  $PbI_2: Mn$   
( $Dq = 700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 675$ ,  $C = 3750$  [5])

№	Перехід з основного стану $^6A_1$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^4A_1$	21910
2.	$^4E$	21910
3.	$^4T_1$	17816
4.	$^4T_2$	20605

**Таблиця 3**

Дозволені переходи у  $PbI_2: Co$   
( $Dq = 520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 2720 \text{ cm}^{-1}$  [4])

№	Перехід з основного стану $^4T_1$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^2A_1$	15357
2.	$^2T_1$	14123
3.	$^4T_1$	13954
4.	$^4T_2$	4477

**Таблиця 4**

Дозволені переходи  $PbI_2: Ti$   
( $Dq=1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B=695 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C=2910 \text{ cm}^{-1}$ )

№	Перехід з основного стану $^3T_1$ у стан:	Енергія переходу ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.	$^1A_1$	20696
2.	$^3A_2$	18922 *
3.	$^1E$	10701
4.	$^1T_1$	23082 *
5.	$^3T_1$	18269 *
6.	$^1T_2$	10411 *
7.	$^1T_2$	20888
8.	$^3T_2$	8922 *

1. Використані наближення теорії кристалічного поля дозволяють розрахувати енергетичний спектр і спектр внутрішньоцентрових переходів домішкових іонів з незаповненою 3d оболонкою в кристалі  $PbI_2$  без урахування їх тонкої структури. Результати розрахунків узгоджуються з положеннями спостережуваних максимумів кривих поглинання у системах  $PbI_2: Me^{2+}$  ( $Me: Fe, Mn, Ni$ ) [8].

2. У видимій та ультрафіолетовій області спектру поглинання домішковими іонами у  $PbI_2$  очікується спостереження:

- трьох ліній з хвильовими числами 8922, 9347 та  $18269 \text{ cm}^{-1}$  у випадку  $Ti^{2+}$ ;
- лінії  $6000 \text{ cm}^{-1}$  у випадку  $V^{2+}$  та  $Cr^{2+}$ ;
- двох ліній  $21058$  та  $23863 \text{ cm}^{-1}$  у випадку  $Mn^{2+}$ ;
- трьох ліній  $6083$ ,  $17210$  та  $23705 \text{ cm}^{-1}$  у випадку  $Fe^{2+}$ ;

- трьох ліній 5185, 18848 та 18853  $\text{cm}^{-1}$  у випадку  $\text{Co}^{2+}$ ;
- однієї лінії 6083  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Ni}^{2+}$ .

3. Слід очікувати, що врахування спінорбітальної взаємодії приведе до додаткового розщеплення деяких рівнів. Виходячи з порядку значень констант спінорбітальної взаємодії, можна припустити, що віддалі між компонентами розщеплення матимуть порядок від 100 до 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Врахування впливу ковалентних зв'язків між атомами та малих відхилень від октаедричної симетрії оточення домішки також може дещо змінити розташування енергетичних рівнів, однак порядок

цих змін не перевищуватиме наведених вище оцінок.

**А.В. Крамар** – науковий співробітник кафедри теоретичної фізики;

**Н.К. Крамар** – к.ф.-м.н., доцент кафедри теоретичної фізики;

**С.В. Мельничук** – д.ф.-м.н., професор кафедри теоретичної фізики, проректор з наукової роботи;

**П.І. Мельник** – д.т.н., професор, завідувач кафедри радіофізики і електроніки.

- [1] H.J. Shulz. Optical properties of 3d transition materials in II-IV compounds // *J. Cryst. Growth*, 59, pp. 65-80 (1982).
- [2] A. Zunger. Theory of 3d-transition atom impurities in semiconductors // *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, pp. 411-453 (1985).
- [3] A. Zunger. Electronic Structure of 3d-Transition-Atom Impurities in Semiconductors // *Sol. State. Phys.*, 39, pp. 275-305 (1986).
- [4] P.R. Boudewijn, A. Meetsma, C. Haas. Electronic absorption and magnetic circular dichroism spectra of  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CdI}_2$  // *Physica BC*, 106, pp. 165-177 (1981).
- [5] H.J.W.M. Hoekstra, P.R. Boudewijn, H. Groenier, and C Haas. Optical absorption and magnetic circular dichroism of  $\text{MnI}_2$  // *Physica BC*, 121, pp. 62-80 (1983).
- [6] I.Ch. Schlüter, M. Schlüter. Electronic structure and optical properties of  $\text{PbI}_2$  // *Phys. Rev. B*, 9, pp. 1652-1663 (1974).
- [7] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London (1970).
- [8] А.Й. Савчук (приватне повідомлення, буде опубліковане).

A.V. Kramar, N.K. Kramar, S.V. Melnychuk, P.I. Melnyk<sup>1</sup>

## Intracentre Absorption Spectra by the 3d-group Impurity Ions in $\text{PbI}_2$

Chernivtsi National University  
2, Kotsubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

<sup>1</sup>Pecarpatian University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The frequencies of internal transitions in impurities in layered semiconductor crystal  $\text{PbI}_2$  were calculated using the crystal field theory methods. Possibility of configurations mixing is taken into account.