

О.В. Рибак, М.В. Чекайло, Н.Т. Покладок

## Вирощування з парової фази і властивості змішаних шаруватих напівпровідників $Pb_{1-x}Cd_xI_2$

Національний університет «Львівська політехніка», С. Бандери 12, Львів, 79013, Україна, [oksana.v.rybak@lpnu.ua](mailto:oksana.v.rybak@lpnu.ua)

Кристали  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  ( $x = 0,1; 0,9$ ) одержані кристалізацією з парової фази в закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду. Сплав  $CdI_2$  і  $PbI_2$  використовували як джерело випаровування. У результаті рентгеноструктурних досліджень встановлено, що одержані кристали належать до 4H-політипу, просторова група симетрії  $R\bar{6}3mc$ . Визначені параметри ґратки і об'єм елементарної комірки кристалів: для  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$   $a = 4,529$  Å,  $c = 13,96$  Å,  $V = 247,9$  Å<sup>3</sup>; для  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$   $a = 4,258$  Å,  $c = 13,70$  Å,  $V = 215,0$  Å<sup>3</sup>. Морфологія кристалів твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  досліджена методом скануючої електронної мікроскопії. Вирощені світло-оранжеві кристали  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$  мають форму пластин і стрічок, поверхня яких скульптурована фігурами росту. Прозорі змішані кристали  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  вирощені з парової фази лише у формі пластин. Досліджені спектральні залежності оптичного поглинання кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  при кімнатній температурі. За спектрами поглинання визначені оптичні ширини заборонених зон вирощених кристалів за допомогою співвідношення Тауца.

**Ключові слова:** кристали  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , парова фаза, тверді розчини, політип, рентгеноструктурне дослідження, спектри поглинання.

Подано до редакції 4.02.2022; прийнято до друку 27.05.2022.

### Вступ

Шаруваті широкозонні напівпровідники  $PbI_2$  та  $CdI_2$  утворюють неперервний ряд неізоелектронних твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  (конфігурація іонів  $Cd^{2+} - 4d^{10}$ , а  $Pb^{2+} - 5d^{10}6s^2$ ). Гетерогенні тверді розчини  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  характеризуються інтенсивною фото- та Х-люмінесценцією при кімнатній температурі та високою радіаційною стійкістю, тому є перспективним матеріалом для виробництва високоефективних швидкодіючих неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів Х- та  $\gamma$ - випромінювання [1, 2]. У роботі [3] показана можливість застосування кристалів  $CdI_2$  з оптимальною концентрацією домішки  $Pb \sim 1,0$  мол.% як сцинтилятора для реєстрації  $\alpha$ -частинок. Дослідження наноструктур  $PbI_2$  з вмістом  $Cd$  до 7,5 % показали, що вони є перспективним матеріалом для оптоелектронних пристроїв і детекторів іонізуючого випромінювання, оскільки легування кадмієм підсилює інтенсивність

фотолюмінесценції, підвищує електропровідність та покращує радіаційну поглинальну здатність йодиду свинцю [4]. У кристалах  $PbI_2$ , легованих до 2 ат.%  $Cd$  у процесі росту з парової фази, спостерігається помітне підсилення ефекту магнітофотоіндукованої генерації другої оптичної гармоніки у порівнянні з чистими кристалами  $PbI_2$ , що відкриває принципову можливість створення на основі цих матеріалів магнітокерованих помножувачів частоти лазерного випромінювання [5]. Крім того у твердих розчинах заміщення  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  реалізується унікальна можливість у широких межах керувати фундаментальною константою екситон-фононного зв'язку шляхом зміни компонентного складу  $x$  [6]. Тому дослідження шаруватих змішаних напівпровідників  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  представляє науковий і практичний інтерес.

Більшість опублікованих робіт присвячені дослідженню властивостей твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , вирощених переважно з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера [1, 3] і з розчинів [4]. Ріст

кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  з парової фази та їх властивості досліджені недостатньо. У роботі [7] досліджено структуру і мікроморфологію, вирощених з парової фази дендритних кристалів  $CdI_2$ , легованих  $PbI_2$  до 3 % (wt./wt.). Вплив концентрації Cd в системі  $PbI_2-I_2$  та технологічних режимів на характеристики кристалів, вирощених з парової фази, досліджено у роботах [8, 9].

Мета цієї роботи – дослідження особливостей отримання шаруватих напівпровідників  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  ( $x = 0,1; 0,9$ ) з парової фази у закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду, а також структури, морфології та оптичного поглинання вирощених кристалів.

## I. Методика експерименту

Монокристали  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  були вирощені з парової фази у закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду за методикою детально описаною у статтях [8, 9].

Для вирощування кристалів твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  попередньо з окремих компонентів синтезували йодид кадмію ( $CdI_2$ ) і йодид свинцю ( $PbI_2$ ). Сплав  $CdI_2$  і  $PbI_2$  відповідного процентного вмісту і капіляр з йодом завантажували у кварцову ампулу діаметром  $2,4 \cdot 10^{-2}$  м і об'ємом  $8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>, яку евакуйовували до  $10^{-3}$  Па і відпаювали. З метою видалення вологи і летючих окислів з ампули, під час відкачування йод знаходився у кварцовому капілярі, а ампула впродовж 10 - 30 хв. прогрівалась за температури 373 - 473 К. Процес відпаювання здійснювався за температури 373 - 423 К, що давало можливість повністю видалити з ампули пари води, які відіграють значну роль у процесі транспорту речовини і впливають на властивості одержаних монокристалів. Після відкриття капіляру з йодом за допомогою струшування, ампулу поміщали у попередньо нагріту двозонну піч, яка дозволяла незалежно регулювати температуру зони джерела і зони кристалізації з точністю 0,1-1 К. Сплав йодидів розташовували в зоні джерела, а наважку йоду у зоні кристалізації. Для створення лінійного градієнту температури між зоною джерела і зоною кристалізації використовували металеві вирівнювачі температури. Після процесу вирощування ампулу витягали з печі, охолоджували до кімнатної температури, відкривали і відбирали одержані монокристали.

У процесі проведених досліджень встановлено, що для отримання монокристалів твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  необхідна корекція умов росту в порівнянні з оптимальними умовами вирощування чистих кристалів йодиду свинцю [8]. Кристали  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$  одержані при наступному технологічному режимі: температура зони джерела  $T_{дж} = 870$  К, температура зони кристалізації  $T_{кр} = 470$  К, маса надстехіометричного йоду, внесеного у систему 90 мг, тривалість процесу вирощування 4,5 год. Для отримання кристалів  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  були підвищені температури зон:  $T_{дж} = 920$  К,  $T_{кр} = 510$  К. У роботі [7] кристали  $CdI_2$  леговані  $PbI_2$  до 3 % (wt./wt.) вирощені з парової фази у проточній системі при нижчому температурному

градієнті:  $T_{дж} = 823$  К,  $T_{кр} = 573-598$  К.

Компонентний склад твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  визначали рентгенівським мікроаналізатором «Самебах» французької фірми «САМЕСА». Аналіз проводився по  $L_{\alpha}$ -лініях при прискорювальній напрузі 20 кВ і струмі пучка  $\approx 10^{-8}$ .

Рентгенівські порошкові дифрактограми кристалів були отримані за допомогою комплексу STOE Transmission Diffractometer System STADI P. При проведенні рентгеноструктурного дослідження використано наступні параметри:  $CuK\alpha_1$  - випромінювання, вигнутий Ge (111) монохроматор типу Іоганна на первинному пучку,  $2\theta/\omega$  – сканування, кутовий діапазон для збору даних  $5,0 - 96,665^\circ 2\theta$  з кроком  $0,015^\circ 2\theta$ , лінійним позиційно-чутливим детектором з кроком запису  $0,480^\circ 2\theta$  з часом зйомки 120 с, прикладена напруга  $U = 40$  кВ, струм –  $I = 30$  мА, зразок при вимірюванні знаходився за кімнатної температури  $T = 17$  °С. Аналітичне індексування зразків і визначення просторової групи були виконані з використанням N-TREOR09. Кристалічна структура була уточнена за допомогою методу Рітвельда з використанням програмного пакету FullProf.2k (версія 5.60), з застосуванням профільної функції псевдо-Фойгта та ізотропного наближення для параметрів зміщення атомів (теплові коливання).

Морфологію вирощених кристалів досліджували з використанням оптичного мікроскопу МБС-10 виробництва ВО "Рубин", і растрового електронного мікроскопу РЕМ-106ІІ виробництва ВАТ "Selmi".

Спектри поглинання кристалів у діапазоні від 350 до 1000 нм вимірювали за допомогою спектрофотометра AvaSpec-2048 фірми AVANTES. Як джерело оптичного збудження використовували галогенну лампу.

## II. Результати і обговорення

Йодиди свинцю і кадмію мають шарувату структуру. Шаровий пакет кристалів  $PbI_2$  і  $CdI_2$  складається з трьох моношарів атомів I-Pb-I або I-Cd-I, у яких моношари атомів металоїду є трансляційно-нееквівалентними. Товщина шарового пакету  $PbI_2$  - 0,7 нм [10],  $CdI_2$  - 0,32 нм [11]. Всередині шарового пакету атоми пов'язані між собою сильним іонно-ковалентним зв'язком, а між шарами діють слабкі Ван-дер-Ваальсівські сили. Йодидам свинцю і кадмію, як і багатьом іншим шаруватим кристалом, властиве явище політіпізму, при якому різні модифікації речовини відрізняються лише способом пакування шарових пакетів. Відомо біля 250 політіпів  $CdI_2$  і понад 50 політіпів  $PbI_2$  [10]. При різних методах вирощування кристалів  $CdI_2$  найчастіше отримують 4Н-модифікацію, яка є стійкою при низькій і високій температурах. Найпоширенішим політіпом при вирощуванні  $PbI_2$  з розчинів, гелів і розплаву є 2Н-політип, при вирощуванні з парової фази найчастіше отримують кристали 4Н- та 12R-політіпів [10, 12].

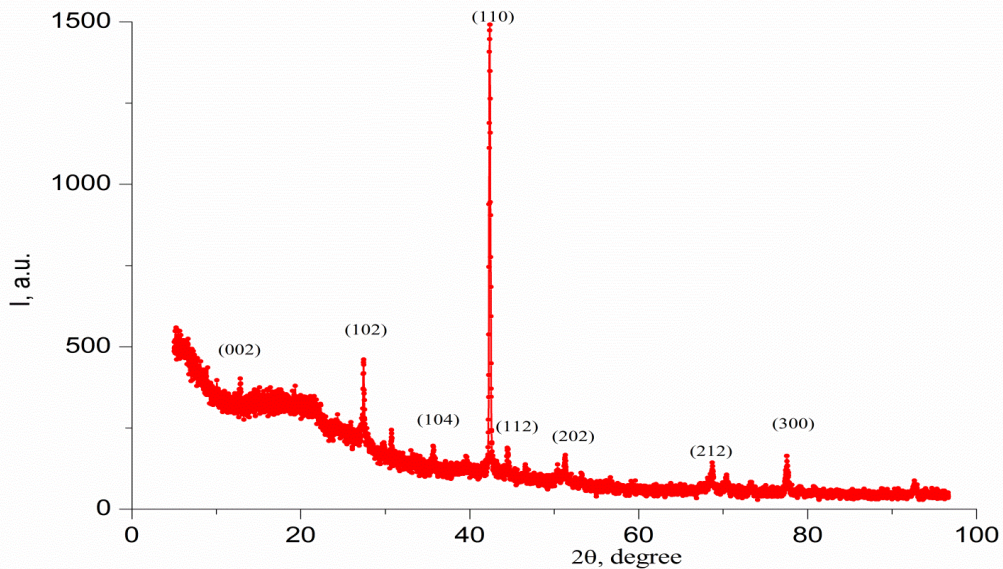


Рис. 1. Дифрактограма кристалів  $Pb_{0.1}Cd_{0.9}I_2$ .

Для визначення політипу вирощених кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  та параметрів їх кристалічної ґратки був проведений рентгеноструктурний аналіз зразків. На Рис. 1 представлена дифрактограма порошкового зразка кристалів  $Pb_{0.1}Cd_{0.9}I_2$ . Рефлекси на дифрактограмах кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  при  $x = 0,1$  та  $x = 0,9$ , вирощених з парової фази у закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду, описуються 4Н-модифікацією, просторова група симетрії  $P6_3mc$ . Цей результат узгоджується з дослідженнями проведеними у роботах [7, 9, 12]. У роботі [7] проведений рентгеноструктурний аналіз чистих і легованих  $PbI_2$  кристалів  $CdI_2$ , вирощених з парової фази, і встановлено: 100 % досліджених чистих кристалів  $CdI_2$  4Н-політипу; 48 % легованих йодидом свинцю кристалів 4Н-політипу, а у 52 % - суміш 4Н+12R- політипів. Рентгеноструктурні дослідження чистих та легованих  $Cd$  до 1,5 ат.% і 3 ат.% кристалів йодиду свинцю, отриманих кристалізацією з парової фази у закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду, виявили, що кристали належать до 4Н-політипу. Згідно з дослідженнями проведеними у роботі [12] кристали  $CdI_2$ , леговані  $Pb$ ,  $Bi$ ,  $Sn$ ,  $Zn$  належать до 4Н- або 6Н-політипу, а кристали  $PbI_2$ , леговані  $Cd$ ,  $Bi$ ,  $Sn$  мають 4Н- та 4Н+12R – структуру.

Кристали  $PbI_2$  і  $CdI_2$  характеризуються однаковим структурним типом ґраток і близькими параметрами кристалічної ґратки. Згідно з даними Crystallography Open Database у випадку структури 4Н- політипу, просторової групи симетрії  $P6_3mc$ , параметри ґратки і об'єм елементарної комірки для кристалів  $CdI_2$  [13]:  $a = 4.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.67 \text{ \AA}$ ,  $V = 212.829 \text{ \AA}^3$ ; для  $PbI_2$  [14]:  $a = 4.557 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.958 \text{ \AA}$ ,  $V = 251.022 \text{ \AA}^3$ .

Визначені за результатами рентгеноструктурних досліджень параметри ґратки та об'єм елементарної комірки для кристалів  $Pb_{0.1}Cd_{0.9}I_2$ :  $a = 4.258 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.70 \text{ \AA}$ ,  $V = 215.0 \text{ \AA}^3$ ; для кристалів  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$ :  $a = 4,529 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,96 \text{ \AA}$ ,  $V = 247,9 \text{ \AA}^3$ . Зростання параметрів ґратки  $a$  і  $c$  та об'єму елементарної

комірки при збільшенні вмісту свинцю у шаруватих змішаних напівпровідниках  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  можна пояснити заміщенням атомів  $Cd$  атомами  $Pb$  у структурі, тобто утворенням твердих розчинів заміщення.

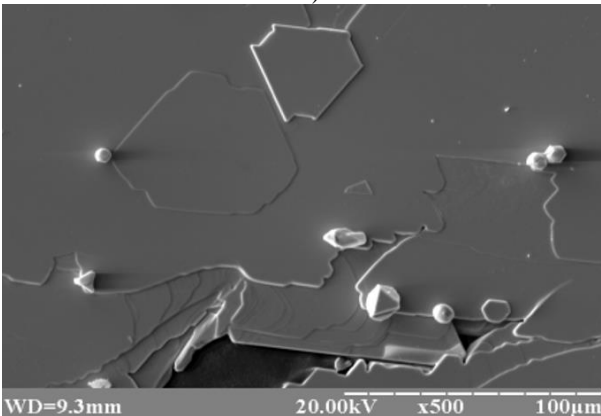
Важливу інформацію про ріст кристалів можна отримати вивчаючи морфологію кристалів, яка включає кінцеву форму, стан поверхні і ступінь недосконалості кристалу. Форма росту і дефекти кристалів визначаються їхніми індивідуальними особливостями (ідеальною і реальною структурою) та умовами росту. З іншого боку форма росту впливає на якість та досконалість кристалів [15].

На рис. 2а представлений загальний вигляд шаруватих змішаних кристалів  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$ . Світло-оранжеві кристали  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$  мають вигляд стрічок і пластин неправильної форми, а також зростків стрічок і пластин. Розміри пластин: довжина 5 - 12 мм, ширина 3 - 7 мм, товщина до 0,1 мм; розміри стрічок: довжина 3 - 10 мм, ширина 0,4 - 1,5 мм, товщина до 0,1 мм. Прозорі кристали  $Pb_{0.1}Cd_{0.9}I_2$  з парової фази ростуть лише у вигляді пластин неправильної форми завдовжки 3-6 мм, завширшки 2,5 - 3 мм, товщиною до 0,1 мм. Збільшення концентрації  $CdI_2$  у паровій фазі сприяє росту кристалів твердих розчинів у вигляді пластин, збільшенню кількості вирощених кристалів та зменшенню площі їхньої поверхні. Слід відзначити, що чисті кристали  $PbI_2$  виростають при оптимальних умовах з парової фази у закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду переважно у формі стрічок [16]. У роботі [7] досліджена мікроморфологія чистих і легованих  $PbI_2$  кристалів  $CdI_2$ , які виростили з парової фази у формі дендритів і встановлено, що густина дислокацій вища у легованих кристалів.

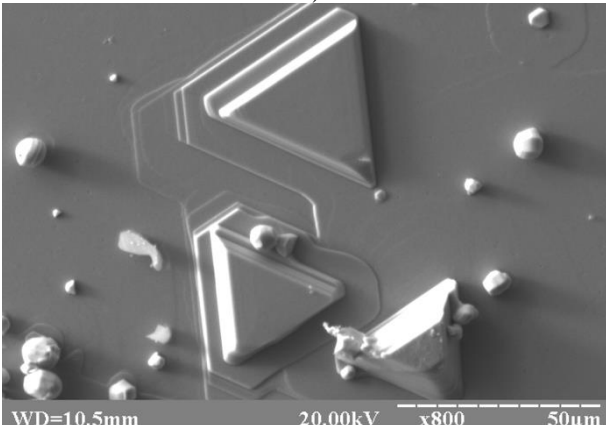
Поверхня вирощеного кристалу відображає останні етапи формування кристалу. Поверхня реального кристалу завжди містить шари росту, сходинки, віцинали, штриховку, субіндивіди та інші аксесорії росту. На рис. 2б зображена поверхня



а)



б)



с)

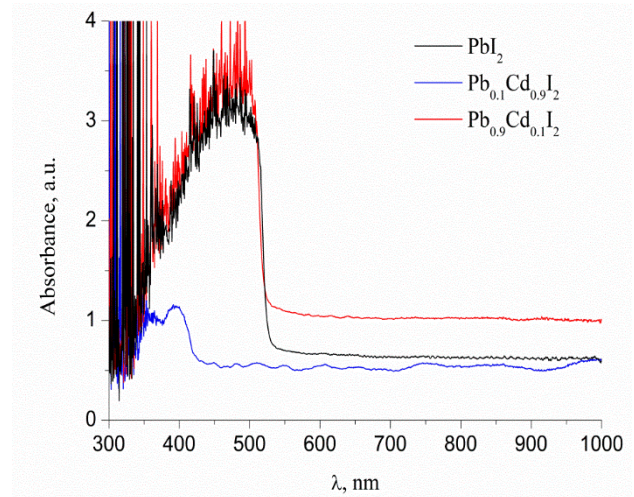
**Рис. 2.** Морфологічні особливості кристалів  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$ : а – загальний вигляд кристалів (ціна поділки 1 мм), вирощених з парової фази; б – шари росту, кінематичні хвилі густини сходинок; с – віцинали.

кристалу  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$ . Верхні шари росту мають вигляд неправильних шестикутників, які перетворюються у трикутники внаслідок анізотропії росту: площини, які рухаються з найменшими нормальними швидкостями, розростаючись тангенціально, виклинують швидко ростучі грані. Також на Рис. 2б на грані кристалу (001) спостерігаються тонкі криволінійні шари росту, характерні для граней з слабкими силами зв'язку. На нижній частині Рис. 2б спостерігаються кінематичні (ударні) хвилі густини сходинок, які є колективним ефектом, що зумовлений впливом на рух ешелону сходинок найрізноманітніших збурень (тимчасового

збільшення перенасичення, температури, розпаду крупної сходинок, тощо). Ешелони рухомих сходинок утворюються внаслідок того, що при великих розмірах кристалу новий шар росту виникає раніше ніж завершується попередній шар.

На рис. 2с видно віцинали (горбочки росту) у формі трикутних зрізаних пірамід. На поверхню віциналей виходять шари, які відображають симетрію грані. Появу віциналей можна пояснити дифузійною неоднорідністю поля біля поверхні кристалу.

На рис. 3 зображені спектри поглинання кристалів змішаних напівпровідників  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  при кімнатній температурі. Збільшення концентрації Cd зумовлює зсув краю поглинання у короткохвильову область.



**Рис. 3.** Спектри поглинання кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ .

Оптична ширина забороненої зони твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  визначалася за спектрами поглинання за допомогою рівняння Тауца для електронних переходів між валентною зоною і зоною провідності:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2},$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання,  $h$  - стала Планка,  $\nu$  - частота збуджуючого випромінювання,  $A$  - коефіцієнт, що залежить від типу міжзонного переходу,  $E_g$  - ширина забороненої зони,  $n$  - показник, який може набувати різних значень залежно від типу оптичних переходів. Оскільки  $CdI_2$  є непрямозонним напівпровідником, то показник  $n = 4$ , тобто відповідає непрямим дозволенным переходам.  $PbI_2$  – прямозонний напівпровідник, тому  $n = 1$ , тобто відповідає прямим дозволенным переходам.

На рис. 4 для кристалів  $Pb_{0.9}Cd_{0.1}I_2$  і на рис. 5 для твердих розчинів  $Pb_{0.1}Cd_{0.9}I_2$  зображена спектральна залежність поглинання у координатах  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  від енергії фотонів  $(h\nu)$ . Ширина забороненої зони кристалів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  визначалася за допомогою екстраполяції лінійної частини спектру прямою лінією до перетину з віссю енергій.

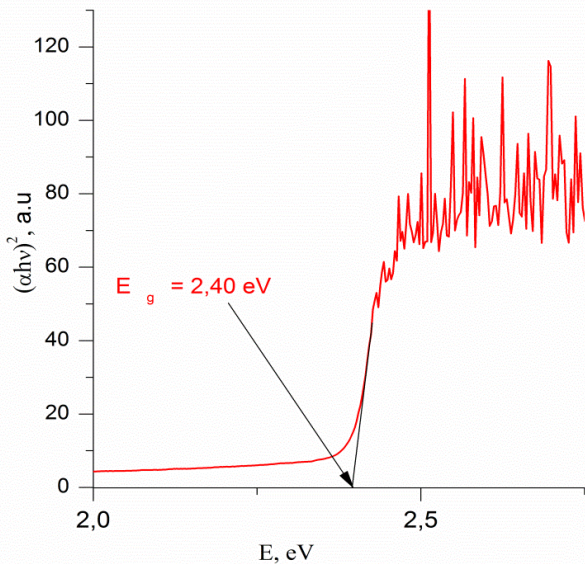


Рис. 4. Залежність  $(\alpha h\nu)^2$  від енергії фотонів для кристалів  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$ .

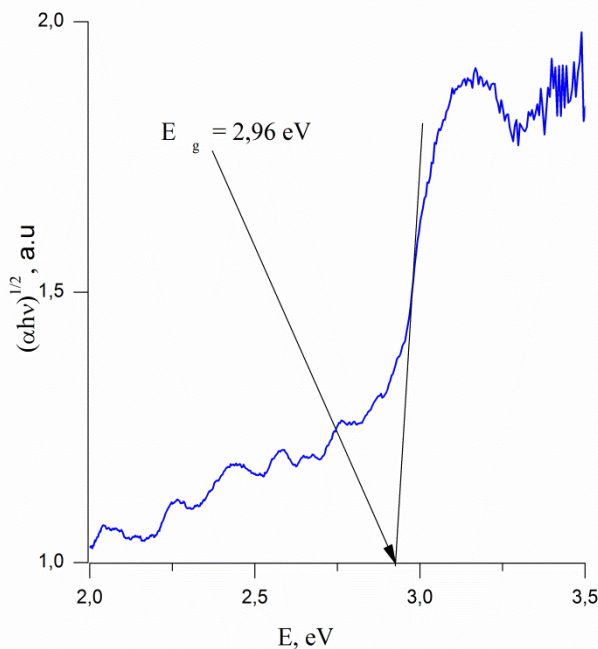


Рис. 5. Залежність  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  від енергії фотонів для кристалів  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$ .

Для кристалів  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$  отримані значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g = 2,40$  eВ, а для твердих розчинів  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  -  $E_g = 2,96$  eВ. Оптична ширина забороненої зони збільшується при зростанні вмісту кадмію у кристалах. Ширина забороненої зони для чистих кристалів  $PbI_2$ , визначена за спектрами поглинання при кімнатній температурі  $E_g = 2,346$  eВ [17], а чистих кристалів  $CdI_2$   $E_g = 3,2$  eВ [18]. Нелінійність залежності ширини забороненої зони як функції складу твердого розчину, можна пояснити неізоелектронністю твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ .

## Висновки

Для отримання кристалів твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  ( $x=0,1; 0,9$ ) з парової фази в закритій системі необхідно коректувати технологічні режими вирощування порівняно з оптимальними умовами одержання чистих кристалів  $PbI_2$ . Кристали  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  вирощені при вищих температурах зони джерела і зони кристалізації порівняно з кристалами  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$ .

За спектрами дифракції рентгенівських променів встановлено, що кристали  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  належать до 4Н-політипу. Визначені параметри ґратки і об'єм елементарної комірки вирощених кристалів. Шаруваті кристали  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  ростуть з парової фази лише у формі пластин, а кристали  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$  у формі пластин і стрічок.

За спектрами поглинання при кімнатній температурі визначено оптичну ширину забороненої зони отриманих кристалів: для  $Pb_{0,9}Cd_{0,1}I_2$  -  $E_g = 2,40$  eВ; для  $Pb_{0,1}Cd_{0,9}I_2$  -  $E_g = 2,96$  eВ.

**Рибак О.В.** – доцент, к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної фізики;  
**Чекайло М.В.** – к.т.н., ст.н.сп., старший викладач кафедри загальної фізики;  
**Покладок Н.Т.** - к.т.н., доцент кафедри загальної фізики.

- [1] A.P. Bukivskii, Y.P. Gnatenko, Y.P. Piryatinskii, R.V. Gamernyk, Nature of Radiative Recombination Processes in Layered Semiconductor  $PbCdI_2$  Nanostructural Scintillation Material, Journal of Luminescence 185, 83 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.054>.
- [2] A.P. Bukivskii, Y.P. Gnatenko, Y.P. Piryatinski, I.V. Fesych, V.V. Lendel, V.M Tkach., P.M. Bukivskij, Nature of Radiative Recombination Processes in Layered Heterogeneous  $PbCdI_2$  Thick Films: Promising Scintillator Materials, Advances in Condensed Matter Physics 2018, 1 (2018); <https://doi.org/10.1155/2018/2762369>.
- [3] S.S. Novosad, I.M. Matviishin, I.S. Novosad, O.S. Novosad, Spectral and kinetic characteristics of  $CdI_2$  and  $CdI_2:Pb$  scintillators, Journal of Applied Spectroscopy 75(6), 826 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9124-z>.
- [4] S. AlFaify, M. Shkir, Facile one pot Synthesis of Novel pure and Cd Doped  $PbI_2$  Nanostructures for Electro-optic and Radiation Detection Applications, Optical Materials 88, 417 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.054>.
- [5] I.V. Kityk, O.V. Rybak, Ya.M. Bilyi, A. Putsek, Magnetoinduced phenomena of CHG in crystals  $PbI_2$ , Ukrainian Journal of Physics 43(2), 245 (1998).

- [6] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, E. Toyozawa, E. Hanamura, Excitonic Processes in Solids (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [7] B. Kumar, N. Sinha, Micromorphology of pure and PbI<sub>2</sub>-doped CdI<sub>2</sub> dendritic single crystals, Crystal Research and Technology 40(9), 887 (2005); <https://doi.org/10.1002/crat.200410451>.
- [8] O.V. Rybak, I.V. Kurilo, Mass Transport in the PbI<sub>2</sub>-I<sub>2</sub> System, Inorganic Material 38(8), 854 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1019795215165>.
- [9] O.V. Rybak, I.V. Semkiv, M.V. Chekailo, Growth and properties of Cd-doped PbI<sub>2</sub> crystals, Journal of nano- and electronic physics 12(1), 01019 (2020); [https://doi.org/110.21272/jnep.12\(1\).01019](https://doi.org/110.21272/jnep.12(1).01019).
- [10] P.A. Beckmann, A review of polytypism in lead iodide, Crystal Research and Technology 45(5), 455 (2010); <https://doi.org/110.1002/crat.201000066>.
- [11] G.C. Trigunayat, A survey of the phenomenon of polytypism in crystals, Solid State Ionics 48(1-2), 3 (1991); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90200-U](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90200-U).
- [12] H. Kaur, Challenges in the Study of Polytypism in MX<sub>2</sub> Compounds, Advances in Applied Science Research, 5(1), 259 (2014).
- [13] Information card for entry 9009138, Crystallography Open Database [Crystal structure information for CdI<sub>2</sub>] (2013); <http://www.crystallography.net/cod/9009138/html>.
- [14] Information card for entry 9009140, Crystallography Open Database [Crystal structure information for PbI<sub>2</sub>] (2016); <http://www.crystallography.net/cod/9009140/html>.
- [15] O.G. Kozlova, Morfologo-geneticheskii analiz kristallov (MGU Press, Moskva, 1991).
- [16] I.V. Kurilo, O.V. Rybak, Effect of Growth Conditions on the Morphology and Structural Perfection of Vapor-Grown PbI<sub>2</sub> Crystals, Inorganic Material 38(3), 288 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1014787220190>.
- [17] D.Y. Lin, B.C. Guo, Z.Y. Dai, C.F. Lin, H.P. Hsu, PbI<sub>2</sub> Single Crystal Growth and Its Optical Property Study, Crystals 9(11), 598 (2019); <https://doi.org/10.3390/cryst9110589>.
- [18] D. Sharma, P. Gaur, B.P. Malik, N. Singh, A. Gaur, Intensity Dependent Nonlinear Absorption in Direct and Indirect Band Gap Crystals under Nano and Picosecond Z-Scan, Optics and Photonics Journal 2(2), 98 (2012); <https://doi.org/10.4236/opj.2012.22013>.

O.V. Rybak, M.V. Chekaylo, N.T. Pokladok

## Vapor Phase Growth and Properties of Mixed Layered Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> Semiconductors

Lviv Polytechnic National University, 12 S.Bandera Street, Lviv 79013, Ukraine, [oksana.v.rybak@lpnu.ua](mailto:oksana.v.rybak@lpnu.ua)

Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> crystals ( $x = 0.1; 0.9$ ) have been obtained by crystallization from a vapour phase in a closed system at over-stoichiometric iodine vapour pressure. An alloy of CdI<sub>2</sub> and PbI<sub>2</sub> was used as a source of evaporation. As a result of X-ray diffraction studies, it has been found that the obtained crystals belong to 4H-polytype, the space symmetry group is *P6<sub>3</sub>mc*. The lattice parameters and the unit cell volume of crystals have been determined: for Pb<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>I<sub>2</sub>  $a = 4,529 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,96 \text{ \AA}$ ,  $V = 247,9 \text{ \AA}^3$ ; for Pb<sub>0.1</sub>Cd<sub>0.9</sub>I<sub>2</sub>  $a = 4.258 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.70 \text{ \AA}$ ,  $V = 215.0 \text{ \AA}^3$ . The morphology of Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> solid solutions crystals has been studied by scanning electron microscopy. Grown light orange Pb<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>I<sub>2</sub> crystals have the shape of plates and ribbons, the surface of which is sculpted by growth figures. The transparent mixed Pb<sub>0.1</sub>Cd<sub>0.9</sub>I<sub>2</sub> crystals have been grown from the vapour phase only in the form of plates. The spectral dependences of the optical absorption of Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> crystals at room temperature have been studied. The optical widths of the band gaps of the grown crystals have been determined from the absorption spectra using the Tauc relation.

**Keywords:** Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> crystals, vapour phase, solid solutions, polytype, X-ray diffraction study, absorption spectra.