

УДК 548.0

О.М. Юрченко, І.Д. Олексеюк, С.А. Пирога

Дослідження фононного спектру нелегованих та легованих CuI монокристалів CdI₂ методом непружного розсіювання теплових нейтронів

Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
43025, м. Луцьк, пр. Волі, 13, хімічний факультет,
тел. (03322) 49972, E-mail: yurchenko@lab.univer.lutsk.ua

Методом непружного розсіювання теплових нейтронів проведено дослідження дисперсії поздовжніх акустичних фононних мод у нелегованих та легованих CuI монокристалах CdI₂. Використовуючи дисперсійні залежності, обчислено швидкості звуку для високосиметричних напрямків у зоні Бріллюена (ЗБ). Зарядовий стан домішкових центрів купруму у значній мірі визначає дисперсійні залежності поздовжніх акустичних фононних мод уздовж деяких високосиметричних напрямків у ЗБ в монокристалах CdI₂: у зарядовому стані Cu⁺ домішкові центри зміцнюють зв'язки у шарі, а в стані Cu²⁺ – розрихлюють їх.

Ключові слова: непружне розсіювання теплових нейтронів, фононний спектр, монокристали CdI₂, легування CuI.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.01.2002

Шаруваті кристали CdI₂ можна розглядати як проміжний клас сполук між дво- і тривимірними кристалами, між йонно-ковалентними і молекулярними напівпровідниками. Одним з методів, що дозволяє з'ясувати природу хімічного зв'язку, зокрема оцінити енергію взаємодій в шарах і між шарами, є вивчення фононного спектру. Фононний спектр кристалів CdI₂ вивчали методом непружного розсіювання теплових нейтронів (НРТН). Метод НРТН дає можливість одержувати інформацію про динаміку ґратки в результаті обміну енергією нейтронів з коливальними і обертальними степенями вільності атомів. Особливість фононного спектру шаруватих монокристалів полягає в тому, що частоти мод всередині шару дуже високі, і тому фактично ніякі високочастотні моди не можуть бути поміряні з тією точністю, яка властива вимірюванням на інших матеріалах. При дослідженні фононних спектрів увага була зосереджена на вивченні акустичних фононів вздовж високосиметричних напрямків у зоні Бріллюена.

Відповідно до законів збереження енергії і імпульсу при однофононному когерентному розсіюванні нейтронів маємо:

$$Q = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{\tau} + \vec{q},$$
$$\hbar\omega(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k}^2 - \vec{k}'^2)}{2m},$$

де \vec{k} – імпульс падаючого нейтрона, \vec{k}' – імпульс розсіяного нейтрона, $\hbar\omega(\vec{q})$ – енергія фонуна з

хвильовим вектором \vec{q} , $\vec{\tau}$ – вектор оберненої ґратки. Дисперсійні співвідношення описуються функцією $\omega_j(\vec{q})$, де j визначає поляризацію фононів для заданого напрямку у кристалі. Оскільки, як хвильовий вектор, так і енергія нейтронів мають величину того ж порядку, що хвильовий вектор та енергія фононів, зміна цих величин у процесі розсіювання порівняно велика і доступна для вимірювань.

Дослідження проведено на тривісному спектрометрі IN8 і IN3 в інституті Лауе-Ланжевена (Гренобль, Франція). Максимум розподілу інтенсивності теплових нейтронів припадає на енергію 25 меВ, яка відповідає довжині хвилі 1,8 Å. На реакторі передбачена можливість збагачення низькоенергетичної або високоенергетичної частини спектра. Максимуми в розподілі інтенсивностей від гарячого і холодного джерел припадають на 170 і 2 меВ, відповідно. На спектрометрі IN8 використовувався мідний (111) монохроматор і графітний (002) аналізатор. Використовували сканування при сталому значенні переданого імпульсу Q , коли змінюється передана енергія.

Дослідження шаруватих кристалів CdI₂ проводилося безпосередньо в гелієвому криостаті, який забезпечував плавну зміну температури в широкому інтервалі (4,2-400 К). Перезарядка домішкових центрів міді здійснювалася при опроміненні кристалів світлом у ділянці фундаментального поглинання. Для опромінення використано N₂-лазер (довжина хвилі 331,1 нм, густина потоку енергії 45 Вт/см²). Для проведення

експериментів використовувалися дві різні орієнтації зразка: одна – з вертикальною віссю 100 і друга – з вертикальною віссю 110. Використовуючи дві вказані орієнтації зразка, вдалося поміряти дисперсійні залежності вздовж усіх трьох високосиметричних напрямків у першій зоні Бріллюена монокристалів CdI₂.

Дисперсійні криві поздовжніх акустичних фононних мод для високосиметричних напрямків у зоні Бріллюена монокристала CdI₂ наведені на рис. 1. Експериментальні результати свідчать, що у

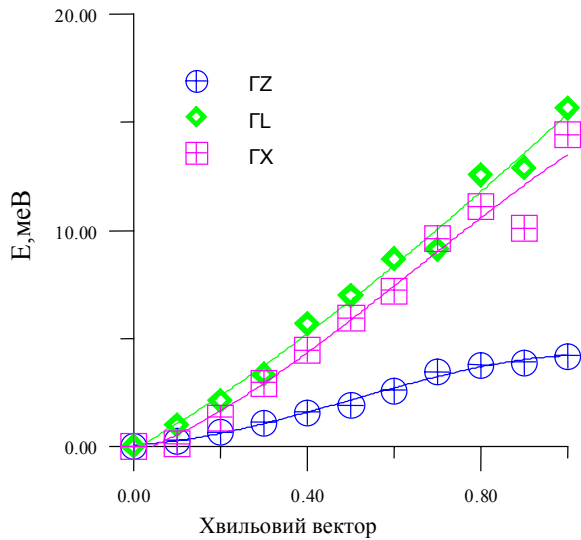


Рис. 1. Дисперсія поздовжніх акустичних фононів у монокристалах CdI₂ вздовж високосиметричних напрямків у зоні Бріллюена.

монокристалах CdI₂ фононна підсистема є двовимірною. Для напрямку GZ енергія поздовжніх акустичних фононів на границі ЗБ складає 4,204 меВ, у той час як для напрямків GX, GL дорівнює 15,67 та 14,44 меВ відповідно. Така поведінка фононних спектрів пояснюється характером хімічного зв'язку у досліджуваних напрямках: Ван-дер-Ваальса – в напрямку GZ та йонно-ковалентного – в напрямках GX, GL. Отже, анізотропія фононних спектрів зумовлена характером хімічного зв'язку.

Лініями показано результати апроксимації дисперсійних залежностей поліномами третього степеня:

$$\omega(\vec{q}) = k_0 + k_1q + k_2q^2 + k_3q^3.$$

Знайдені значення коефіцієнтів апроксимації k_i для трьох напрямків у ЗБ зібрані у табл. 1.

Враховуючи фізичний зміст коефіцієнта k_1 для $q = 0$, обчислено швидкості поширення

акустичної хвилі у кристалі $V = \frac{d\omega}{dq}$. Знайдені

таким чином швидкості звуку для високосиметричних напрямків у ЗБ наведено у табл. 1. Відношення швидкості звуку вздовж площини шару і перпендикулярно до неї відображає анізотропію пружних сталей у цих напрямках. У монокристалах CdI₂ це відношення становить 1,884, що суттєво більше за відповідну величину у кристалах PbI₂ (1.17) [1]. Отже, шаруватість кристалів CdI₂ чіткіше виражена, ніж у PbI₂.

Для значень хвильового вектора $0,9k_{max}$ вздовж напрямку GX у фононних спектрах нелегованих монокристалів CdI₂ спостерігаються аномалії типу різкого провалу – так звані аномалії Кона. Такі аномалії є типовими для багатьох надпровідників, які мають шарувату структуру. Роль фононних аномалій у явищі надпровідності на сьогодні не з'ясована [2]. Не досліджено також, чи такі аномалії є наслідком високої критичної температури переходу у надпровідний стан, чи їх походження пов'язано з шаруватістю структури. Надпровідний стан у монокристалах CdI₂ досі не спостерігали, а виявлені аномалії на дисперсійних залежностях є, очевидно, наслідком шаруватості кристалічної структури. У цьому випадку аномалії повинні зникнути при зменшенні ступеня анізотропії кристала, наприклад, внаслідок зміцнення зв'язків між шарами.

Особливість кристалічної структури шаруватих кристалів CdI₂ полягає в існуванні стехіометричних октаедричних порожнин у міжшаровому просторі, що, очевидно, і визначає радіаційну стійкість цих кристалів. Локалізація домішкових атомів у цих порожнинах, крім утворення [MeI_n] (n = 4, 6) комплексів, призводить до посилення ацентризму ґратки і підсилює нелінійно-оптичні властивості кристалів [3]. Крім того, недавно методом ЕПР виявлено домішкові парамагнітні центри купруму, які заміщують йони кадмію у регулярних вузлах кристалічної ґратки [4], тобто октаедричні комплекси [Cu²⁺I₆⁻]⁴⁻ виникають і в межах шарового пакета. Основна частина домішкових

Таблиця 1

Результати поліноміальної апроксимації дисперсійних залежностей поздовжніх фононів у нелегованому монокристалі CdI₂

Напрямок	k_0	k_1	k_2	k_3	швидкість $V, \text{м/с}$
GZ	0,0570	1,0924	9,2205	-6,1672	114,9
GX	-0,1532	11,4643	5,2281	-1,1535	216,6
GL	-0,3573	7,6638	12,6987	-6,5093	374,1

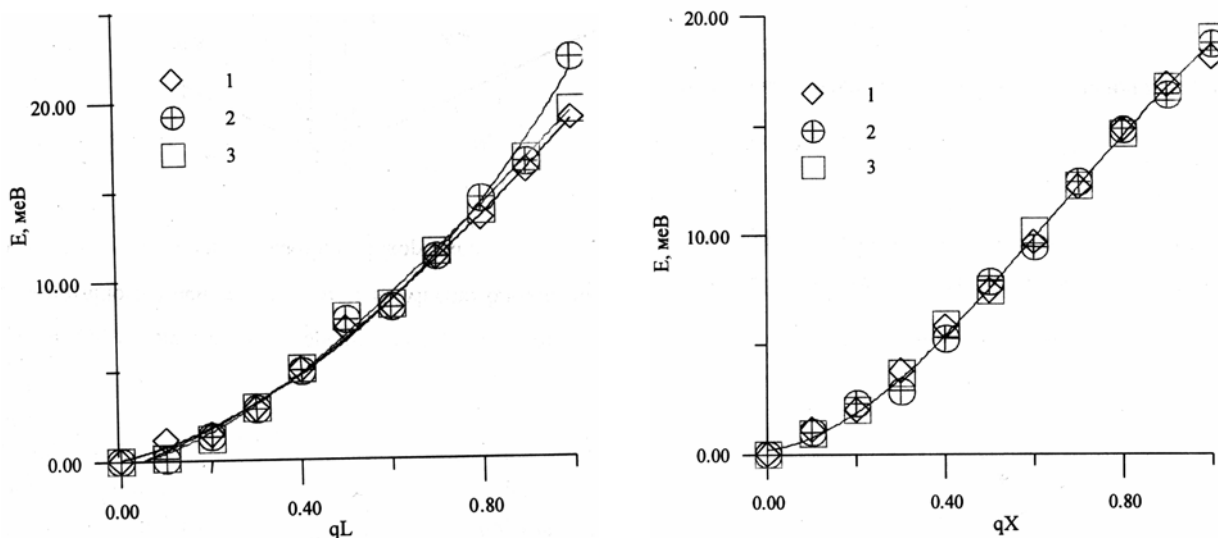


Рис. 2. Дисперсія поздовжніх акустичних фононів до (1) та після опромінення в ділянці фундаментального поглинання при 293 К (2) та 4,5 К (3) у монокристалах CdI₂, легованих CuI (0,05 мол. %).

центрів входить у ґратку у вигляді йона Cu⁺, інша – Cu²⁺. Виконання умови електронейтральності вимагає компенсації надлишкового заряду, який виникає при заміщенні Cd²⁺ на Cu⁺, яка здійснюється внаслідок утворення комплексів із власними дефектами структури, найбільш імовірним з яких є Cu⁺ – V_Г [5]. Співвідношення між концентраціями Cu²⁺ і Cu⁺ визначається зовнішніми умовами: температурою – з підвищенням температури зростає імовірність термічної йонізації Cu⁺ [4]; освітленням у ділянці фундаментального або домішкового поглинання – захоплення електрона (центром Cu²⁺) або дірки (центром Cu⁺) змінює співвідношення між концентрацією центрів у різних зарядових станах [6,7]; великими ґратковими релаксаціями, які збуджуються реорієнтаційними коливаннями мідних центрів при їх циклічній перезарядці [8,9].

Комплекси [Cu²⁺I₆⁴⁻], схильні до спотворень, зумовлених ефектом Яна-Теллера, дестабілізують кристалічну структуру внаслідок послаблення силових констант, відповідальних за зв'язки у межах шарових пакетів. З іншого боку, при освітленні кристалів CdI₂, легованих CuI, світлом у ділянці фундаментального або домішкового поглинання при 293 К спостерігаються фотохімічні реакції, які пов'язуються з утворенням комплексів Cu⁺ – V_Г [5,6,10]. Тому будь-яка зміна співвідношення між концентраціями домішкових центрів Cu²⁺ і Cu⁺ повинна відобразитися на дисперсії фононних віток монокристалів CdI₂.

Дисперсійні криві поздовжніх акустичних фононних мод у кристалах CdI₂ – 0,05 мол. % CuI наведені на рис. 2 для високосиметричних напрямків ГZ, ГX, ГL у ЗБ. Освітлення при 293 К призводить до збільшення концентрації парамагнітних центрів Cu²⁺ [7]. Однак, така зміна на

дисперсійних залежностях відображається слабо (рис. 2, криві 2). Лише в напрямку ГL, тобто в напрямку найближчого оточення катіона, можна побачити якусь зміну енергії фонона для значень хвильового вектора, близьких до границі ЗБ. Результати апроксимації поліномами третього степеня зображені на рис. 2 суцільними лініями. Значення коефіцієнтів апроксимації k_i, обчислені швидкості акустичних фононів для трьох напрямків у ЗБ і їх залежності від впливу опромінення світлом у ділянці фундаментального поглинання при різних температурах зібрані в табл. 2.

Проведені обчислення показують, що опромінення світлом у ділянці фундаментального поглинання кристалів CdI₂, легованих CuI (0,05 мол. %) при 293 К, суттєво збільшує швидкість акустичних хвиль у напрямку ГL (1,86 рази). У двох інших напрямках ГX і ГZ різниця не помітна. Беручи до уваги результати робіт [6,7,10], можна пояснити спостережувані зміни утворенням комплексів Cu⁺ – V_Г, які виникають у результаті фотохімічних реакцій. Оскільки руйнування комплексів [Cu²⁺I₆⁴⁻] (і утворення Cu⁺ – V_Г) потребує енергії активації, то воно ефективно здійснюється під дією опромінення при температурі 293 К. Однак, у кристалах CdI₂ можливий і безактиваційний процес, який здійснюється внаслідок радіаційно-стимульованої дифузії за механізмом Бургуена [8]. Ефективність такого процесу суттєво нижча, а отже можливі значно менші зміни дисперсійних залежностей, що і спостерігається експериментально (табл. 2).

При збільшенні концентрації CuI до 0,5 моль % всі описані зміни під впливом опромінення посилюються (рис. 3). Особливо суттєві зміни мають місце в результаті опромінення при температурі 4,5 К. У цьому випадку трансформація

Таблиця 2

Результати поліноміальної апроксимації дисперсійних залежностей поздовжніх фононів у монокристалі CdI₂, легваному CuI (0,05 мол. %)

Напрямок	k ₀	k ₁	k ₂	k ₃	швидкість V, м/с	Зовнішній вплив
ГZ	0,0020	2,5902	5,0630	-2,6264	272,5	до та після опромінення при 293 і 4,5 К
ГX	0,204	2,4664	32,7669	-16,7553	69,7	до та після опромінення при 293 і 4,5 К
ГL	0,0659	5,3857	18,1538	-4,7203	175,8	до опромінення
ГL	-0,4765	9,9975	4,5371	7,5967	326,3	опромінення при 293 К
ГL	-0,2745	5,0034	22,858	-8,2352	163,3	опромінення при 4,5 К

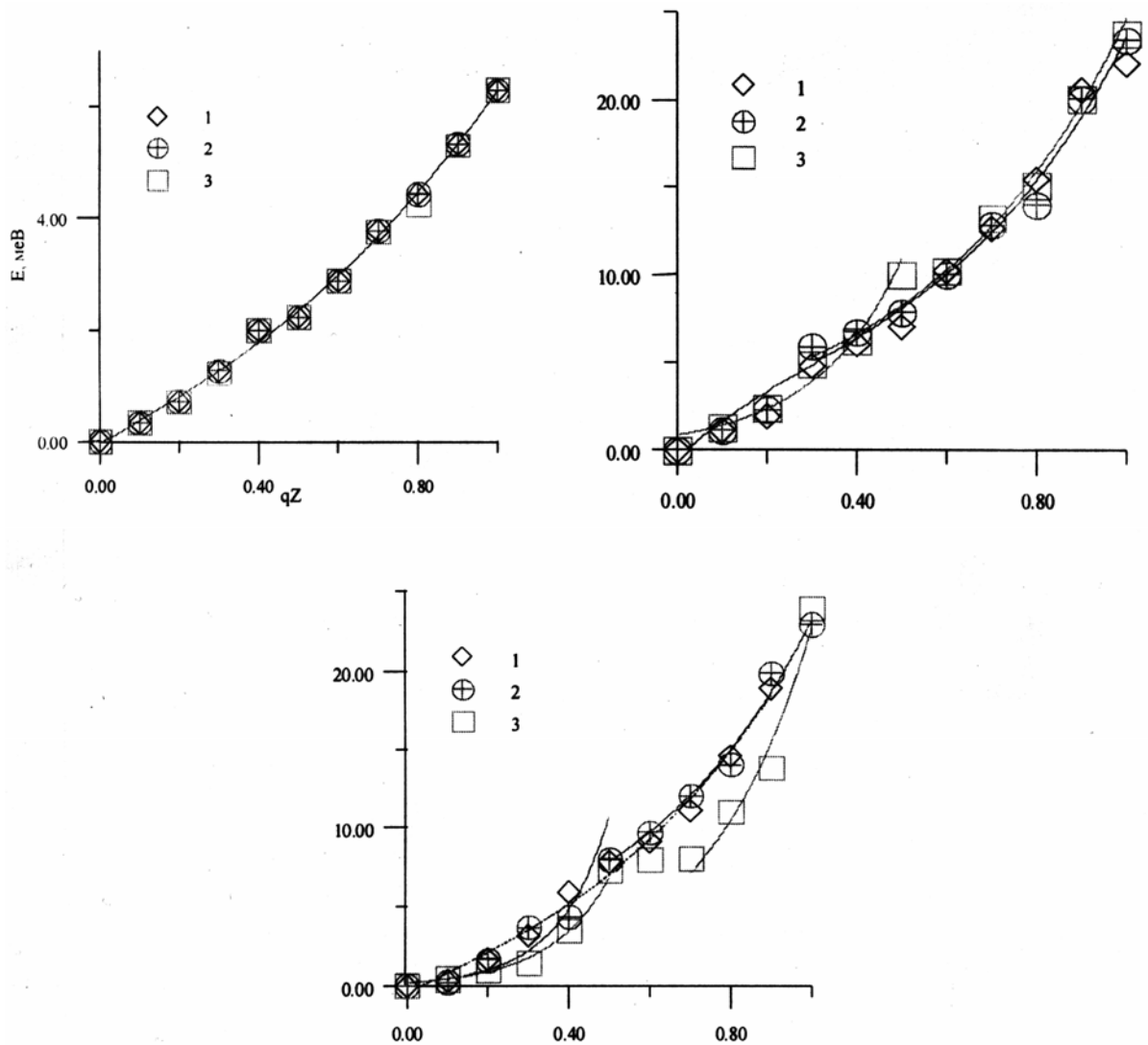


Рис. 3. Дисперсія поздовжніх акустичних фононів до (1) та після опромінення в ділянці фундаментального поглинання при 293 К (2) та 4,5 К (3) у монокристалах CdI₂, легованих CuI (0,5 мол. %).

дисперсійних залежностей у напрямку ГL стає настільки суттєвою, що дисперсійні криві уже не вдається задовільно описати поліномом третього степеня. Для значень хвильового вектора 0,5–0,7 k_{max} частота фононів дуже слабо залежить від хвильового вектора. Дисперсійну залежність у цьому випадку вдалося задовільно описати двома

експонентами:

$$\omega(q) = 0,22441e^{6,82715q} \text{ для } q = 0 - 0,5;$$

$$\omega(q) = 0,462241e^{3,89445q} \text{ для } q = 0,5 - 1,0.$$

Якщо обчислити за цими даними швидкість поширення акустичних хвиль у кристалі, то можна

зауважити її суттєве зменшення ($V_{TL} = 50 \text{ м/с}$).

Отже, наявність домішкових центрів Cu^{2+} у монокристаллах CdI_2 значно послаблює міцність зв'язків у шарових пакетах, що виявляється у зменшенні швидкості поздовжніх акустичних хвиль. Тому будь-які зовнішні впливи, які сприяють перезарядці домішкових центрів міді до Cu^{2+} , є ефективним методом керування пружними властивостями шаруватих монокристалів CdI_2 .

Досліджуючи вплив освітлення на дисперсійні залежності поздовжніх акустичних фонових у монокристаллах CdI_2 уздовж напрямку ΓZ , нам не вдалося зафіксувати помітних змін після опромінення ні при 293 К, ні при 4,2 К. Тобто, в межах точності вимірювання важко виявити якийсь вплив освітлення на дисперсійні залежності в цьому напрямку. Дисперсійні залежності в цьому напрямку визначаються пружними сталими, які характеризують міцність зв'язків між шаровими пакетами. Тому можна вважати, що міцність зв'язків у цьому напрямку або не залежить від зарядового стану домішкових центрів міді, або зарядовий стан домішкових центрів, розміщених у міжшарових порожнинах, не можна змінити в результаті освітлення. Беручи до уваги сильну анізотропію в шаруватих кристалах (фотострум у напрямку, перпендикулярному до шарів, на 4 порядки менший за фотострум у шарі), логічно надати перевагу другому механізму: зарядовий стан домішкових центрів важко змінити в результаті освітлення в ділянці фундаментального

поглинання.

Таким чином, у легованих купрум (I) йодидом монокристалах CdI_2 дисперсійні залежності поздовжніх акустичних фонових визначаються зарядовим станом домішки і напрямком у ЗБ: у зарядовому стані Cu^+ домішкові центри зміцнюють зв'язки у шарі, а в стані Cu^{2+} розрихлюють їх (причому це зміцнення або послаблення найбільш суттєве у напрямку ΓL , тобто в напрямку найближчого оточення катіона). Співвідношення між концентраціями Cu^+ і Cu^{2+} визначається концентрацією домішки у кристалі, розташуванням рівня Фермі при освітленні і температурою. Опромінення в ділянці фундаментального поглинання монокристалів CdI_2 , легованих CuI , збільшує концентрацію центрів Cu^+ , якщо воно здійснюється при 293 К, і збільшує концентрацію Cu^{2+} при 4,5 К. Опроміненням не вдається змінити зарядовий стан домішкових центрів купруму, розміщених у міжшаровому просторі кристалів, або такий процес малоефективний.

О.М. Юрченко – старший викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії;

І.Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, ректор ВДУ;

С.А. Пирога – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла.

- [1] М.С. Бродин, И.В. Блонский *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*, Наукова думка, Киев (1986).
- [2] С. Лавси, Т. Шпрингер. *Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследование методом неупругого рассеяния нейтронов*, Мир, Москва (1980).
- [3] С.А. Пирога, І.Д. Олексеюк, О.М. Юрченко. Вплив домішки міді на нелінійно оптичні властивості монокристалів CdJ_2 // *УФЖ.*, **46**(7), сс. 735-739 (2001).
- [4] С.А. Пирога, С. Метрі. Дослідження кінетики термогенерації парамагнітних центрів Cu^{2+} в монокристалах CdJ_2 методом ЕПР // *УФЖ.*, **44**(5), сс. 635-641 (1999).
- [5] С.А. Пирога, І.Д. Олексеюк, І.В. Кітик. Про механізми фотохімічних реакцій в монокристалах CdJ_2 , легованих CuI // *УФЖ.*, **42**(2), сс. 207-210 (1997).
- [6] С.А. Пирога. Фотостимульована асоціація парамагнітних центрів міді в монокристалах CdJ_2 методом ЕПР // *Тез. наук. конф. "Релаксаційно-, нелінійно- та акустичнооптичні процеси; матеріали: вирощування й оптичні властивості*. Луцьк, с. 14, (1999).
- [7] S.A. Pyroha, S. Metry, I.D. Olekseyuk, I.V. Kityk. Kinetics of defect formation and defect structure in copper-doped CdJ_2 crystals // *Functional Materials*, **7**(2), pp. 209-215 (2000).
- [8] С.А. Пирога, І.Д. Олексеюк. Експериментальне спостереження радіаційно-стимульованої поляризації в монокристалах CdJ_2 // *Функціональні матеріали*, **4**(1), сс. 31-34 (1997).
- [9] С.А. Пирога, І.Д. Олексеюк. Про механізм домішкової індукованої фотопровідності в монокристалах CdJ_2 // *УФЖ.* **42**(4), с. 472-474 (1997).
- [10] С.А. Пирога. Вивчення фотохімічних реакцій у монокристалах CdJ_2 з домішкою міді методом ЕПР // *Вісник Ужгородського ун-ту: Сер. Фізика.* **5**, сс. 134-137 (1999).

O.N. Yurchenko, I.D. Olexeyuk, S.A. Pyroha

Investigation of Phonon Spectra of the CdI₂ Single Crystals Non-doped and Doped by CuI Using Inelastic Scattering of Thermal Neutrons

*Department of General and Inorganic Chemistry,
Volyn State University, 13, Voly Av., Lutsk, 43025 Ukraine*

The dispersion of longitudinal acoustic phonon modes in the CdI₂ single crystals non-doped and doped by CuI was investigated by the method of inelastic scattering of thermal neutrons. Using dispersion relations, Acoustic speed for highsymmetrical directions in a Brillouin zone (BZ) was calculated. The charge state of the copper impurity centers substantially determines dispersion dependence of longitudinal acoustic phonon modes along of some highsymmetrical directions in BZ in single crystals CdI₂: in the charge state Cu⁺ the impurity centers consolidate, while in the state Cu²⁺ - loosen bonds in a layer.