

ФОНОННІ СПЕКТРИ CdI_2 В ДАЛЕКІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ

Т.С.Кулай, В.М.Лесівців

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, Львів, 79017
e-mail: kulay@rd.wups.lviv.ua, lesivtsiv@rd.wups.lviv.ua

Отримано спектри пропускання і відбивання в області $10\text{--}220\text{ см}^{-1}$, а також спектри комбінаційного розсіювання світла в області $20\text{--}150\text{ см}^{-1}$ кристалів $4H\text{-CdI}_2$, вирощених з розплаву методом Бріджмена. Обчислено дійсну і уявну частини комплексної діелектричної проникності $4H\text{-CdI}_2$, а також визначено параметри основних коливних осциляторів. Проведено дослідження впливу концентрації надстехіометричних атомів кадмію на фононні спектри кристалів йодистого кадмію.

Шаруваті кристали належать до двовимірних систем і тому цікаві для теоретичних досліджень. Крім того, вони розглядаються як перспективні матеріали для використання у детекторах іонізуючого випромінювання, люмінофорах, для оптичного запису інформації [1].

Кристали CdI_2 кристалізуються в багатьох політипних модифікаціях, структуру яких зображують щільною укладкою аніонних шарів, у половині октаедричних пустот яких шарами розміщені атоми кадмію. Зв'язок атомів кадмію, які мають сильні поляризаційні властивості, з атомами йоду, що легко поляризуються, призводить до утворення потрійних шарів типу I-Cd-I , всередині яких діють йонно-ковалентні зв'язки, а самі шари зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Це обумовлює специфіку всіх властивостей, у тому числі і фононних спектрів, які у далекій інфрачервоній (ІЧ) області ще не досліджувалися. Тому мета даної роботи полягала у вимірюванні ІЧ спектрів пропускання, відбивання і комбінаційного розсіювання світла (КРС) $4H\text{-CdI}_2$ та визначенні основних параметрів коливних осциляторів.

Вимірювання спектрів пропускання, відбивання та КРС йодистого кадмію в далекій ІЧ-області проводилися для кри-

сталів, вирощених з розплаву методом Бріджмена. Для досліджень з кристалів викольовалися по площинах спайності (0001) пластинки товщиною $0.1\text{--}0.5\text{ мм}$ та площею $0.5\text{--}1\text{ см}^2$, поверхні яких не піддавалися додатковій обробці.

Неполяризовані спектри пропускання і відбивання в області $10\text{--}220\text{ см}^{-1}$ при $T = 290\text{ К}$ отримувалися за допомогою Фур'є-спектрометра ЛАФС-1000, який було автоматизовано з використанням ІВМ-сумісної ЕОМ, що дозволяло отримувати інтерферограму при різних значеннях розділення. Розроблено програму, яка давала змогу здійснювати швидке Фур'є-перетворення інтерферограми із записом отриманих спектрів у файли. При вимірюванні на Фур'є-спектрометрі середнє відхилення отриманих результатів від середнього значення становило $1.3\text{--}1.5\%$. Спектри КРС в області $20\text{--}150\text{ см}^{-1}$ при $T = 290\text{ К}$ було отримано на установці, змонтованій на базі ДФС-52.

У спектрі пропускання кристала $4H\text{-CdI}_2$ (рис. 1) в області $10\text{--}220\text{ см}^{-1}$ спостерігалися такі смуги: $15, 25, 39, 51, 60, 66.5, 82.5, 90, 97, 137, 148, 154\text{ см}^{-1}$. Такі ж смуги виявлено у спектрі відбивання $4H\text{-CdI}_2$ (рис. 1), однак існує незначна розбіжність частот у спектрах пропускання та відбивання. Вона може обумовлювати-

ся тим, що значення частот у спектрі відбивання, як відомо, суттєво залежить від якості обробки поверхні кристала, а оскільки поверхня після сколювання не оброблялась, то її якість могла бути різною у різних зразках. Зазначимо, що у спектрі поглинання $4H\text{-CdI}_2$ [7] було виявлено смуги з частотами 40, 97 і 140 см^{-1} .

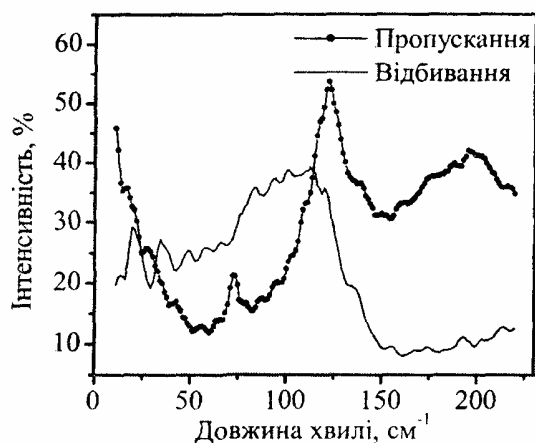


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання і відбивання кристала $4H\text{-CdI}_2$.

На рис. 2 наведено спектр КРС кристала $4H\text{-CdI}_2$. Для порівняння наведено спектр КРС $2H\text{-CdI}_2$ [6]. На відміну від [6], де спостерігалися смуги $43.5, 111.5\text{ см}^{-1}$, спектр КРС кристала $4H\text{-CdI}_2$ містить чотири смуги: 39, 46, $104.5, 112\text{ см}^{-1}$. Оскільки кристали $2H\text{-CdI}_2$ мають симетрію D_{3d}^5 , то в спектрі КРС проявляються коливання типу симетрії A_{2g} і E_g . Кристали $4H\text{-CdI}_2$ мають гексагональну ґратку симетрії C_{6v}^4 , і в спектрі КРС активні моди E_1 і A_2 . Примітивна комірка $4H\text{-CdI}_2$ містить дві формульні одиниці, що на одну більше, ніж у $2H\text{-CdI}_2$. Тому в кристалі $4H\text{-CdI}_2$ потрібно враховувати динамічну взаємодію однакових молекул CdI_2 . Внаслідок цього в спектрі КРС $4H\text{-CdI}_2$, на відміну від $2H\text{-CdI}_2$, відбувається давидовське розщеплення коливних смуг на компоненти: 39, 46 і $104.5, 112\text{ см}^{-1}$.

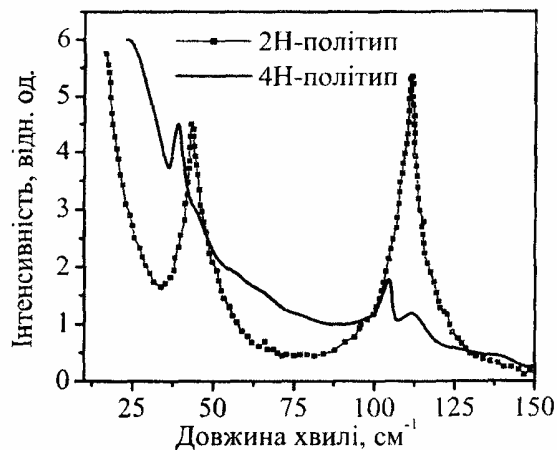


Рис. 2. Спектри КРС кристалів $4H$ політипу та $2H$ політипу CdI_2 .

Існування широких смуг у спектрах пропускання і відбивання кристала $4H\text{-CdI}_2$ в області $160\text{--}200\text{ см}^{-1}$ можна пояснити багатофононими процесами, а також одночасним розширенням смуг внаслідок ангармонізму коливань.

Відомо, що коливання є активним в ІЧ спектрі, якщо при цьому відбувається зміна дипольного моменту (оптичні коливання). Коливання проявляється в спектрі КРС, якщо при коливанні відбувається зміна поляризованості кристала [2]. Якщо точкова група кристала має інверсію, то коливання, симетричні відносно центра симетрії (g -коливання), активні у спектрі КРС і неактивні в ІЧ спектрі, а коливання, антисиметричні відносно центра симетрії (u -коливання), активні в ІЧ спектрі і неактивні у спектрі КРС. Це правило альтернативної заборони [2] пояснює кореляцію між смугами ІЧ поглинання та КРС $4H\text{-CdI}_2$. Точкова група кристала $4H\text{-CdI}_2$ не містить інверсії, тому частоти у спектрі пропускання повинні проявлятися і в спектрі КРС.

Основною метою математичної обробки спектру відбивання $4H\text{-CdI}_2$ є отримання з нього комплексної діелектричної проникності

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (1)$$

Розв'язок цієї задачі можна отримати з допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга [3] або на основі моделі невзаємодіючих дисперсійних осциляторів [4]. На рис. 3 зображено спектри дійсної і уявної частин комплексної діелектричної проникності кристала $4H\text{-CdI}_2$, обчислені за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга. Частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів визначалися з положень максимумів функцій відповідно $\text{Im} \varepsilon^*(\omega)$ і $\text{Im}(-\varepsilon^*(\omega))^{-1}$, а півширини максимумів цих функцій несуть у собі інформацію про коефіцієнти загасання оптичних фононів γ_i, γ_i [5]. Крім того, абсолютні значення функцій $\text{Im} \varepsilon^*(\omega_i)$ і $\text{Im}(-\varepsilon^*(\omega_i))^{-1}$ дозволяють знайти сили осциляторів S_i і S_i фононів [5]. Числові значення параметрів основних коливних осциляторів кристала $4H\text{-CdI}_2$ наведено в табл. 1.



Рис. 3. Спектри дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристала $4H\text{-CdI}_2$.

Проводилися дослідження впливу концентрації надстехіометричних атомів кадмію на фононні спектри кристалів йодистого кадмію. З цією метою досліджувалися спектри пропускання і відбивання чотирьох різних кристалів $4H\text{-CdI}_2$ з концентрацією надстехіометричного кадмію $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \%$ (вміст – у молярних частках). Порівняння їх зі спек-

трами чистих (спеціально не легованих) кристалів CdI_2 показує, що спостерігається зміна спектрів, яка полягає у суттєвому зменшенні інтенсивності найбільш довгохвильового краю в області 10 см^{-1} , зміщенні у низькочастотну область при збільшенні концентрації надстехіометричного кадмію смуг у районі від 200 до 215 см^{-1} , зменшенні інтегрального пропускання при наявності надстехіометричного кадмію.

Таблиця 1

Основні параметри коливних осциляторів кристала $4H\text{-CdI}_2$. (ω_i, ω_i – частоти поздовжніх і поперечних фононів; γ_i, γ_i – коефіцієнти загасання поздовжніх і поперечних фононів; S_i, S_i – сили осциляторів поздовжніх і поперечних фононів).

$\omega_i,$ см^{-1}	$\omega_i,$ см^{-1}	$\gamma_i,$ см^{-1}	$\gamma_i,$ см^{-1}	S_i	S_i
25.0	25.6	4.0	4.5	1.6	0.03
40.0	40.5	4.6	5.5	1.1	0.02
51.0	51.5	3.3	3.5	0.6	0.01
59.5	60.0	4.2	4.7	0.5	0.01
67.0	67.3	3.5	4.0	0.6	0.01
86.5	87.5	-	-	6.0	0.03
94.0	95.5	-	-	9.5	0.05
101.0	103.0	-	-	11.4	0.06
109.5	116.0	-	-	11.0	0.1
119.0	129.5	-	-	7.3	0.2
134.5	141.5	-	-	3.6	0.3
156.5	157.5	-	-	1.8	0.2

Одночасно спостерігаються концентраційні залежності інтенсивності окремих смуг як у ІЧ спектрах пропускання і відбивання, так і в спектрах КРС кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}$. У спектрах КРС зі збільшенням концентрації надстехіометричного кадмію відбувається зсув смуг 104.5 і 112 см^{-1} у більш високочастотну область спектру.

Порівняння ІЧ спектрів кристалів чистого $4H\text{-CdI}_2$ та $4H\text{-CdI}_2$, легованого кадмієм, вказує на розмиття структури в

останніх зразках. Причиною цього може бути виникнення додаткових силових констант внаслідок появи хімічного зв'язку між надстехіометричними атомами кадмію та ґратковими йонами йоду, у результаті чого можуть виникати нові частоти та збільшуватися ангармонізм коливань ґратки кристалів $4H-CdI_2-Cd$.

Для пояснення концентраційних залежностей спектрів пропускання і відбивання можна скористатися запропонованою у [8] моделлю. При малих концентраціях надстехіометричний кадмій вбудовується, ймовірно, у порожнини двох типів, що існують у ван-дер-ваальсових проміжках шаруватих кристалів, одночасно вступаючи у хімічний зв'язок з ґратковими йонами йоду. Це призводить до перерозподілу електронної густини аніонів I^- , у результаті чого утворюються октаедричні CdI_6 та тетраедричні CdI_4 міжшарові комплекси, до складу яких входять надстехіометричні атоми Cd та ґраткові йони йоду. Іншими словами, при малих концентраціях надстехіометричного кадмію переважаючою є їх взаємодія з матрицею, яка призводить, очевидно, до зменшення ван-дер-ваальсової компоненти хімічного зв'язку. При концентрації надстехіометричного $Cd^{+} 10^{-1} \%$ переважаючою стає $Cd-Cd$ -взаємодія. У фононних спектрах шаруватих кристалів виділяють три коливні підсистеми: внутрішньошарові коливання йонно-ковалентного типу, міжшарові мембранні коливання

шарів $I-Cd-I$, а також коливання міжшарових комплексів CdI_6 та CdI_4 . Підтвердженням утворення хімічного зв'язку між надстехіометричними атомами кадмію та ґратковими йонами йоду може свідчити, на наш погляд, різка зміна спектрів в області частот менше 30 cm^{-1} . Різке зменшення інтенсивності смуги в області 10 cm^{-1} у кристалах $4H-CdI_2-Cd$ можна приписати пригніченню низькочастотних коливань шаруватих кристалів внаслідок „зшивання” двох сусідніх шарів $I-Cd-I$ комплексами CdI_6 і CdI_4 . Крім того, ріст інтенсивності більш високоенергетичних смуг пропускання в околі 200 cm^{-1} кристалів $4H-CdI_2-Cd$ порівняно з $4H-CdI_2$ також пов'язується з трансформацією ІЧ спектру внаслідок такого „зшивання” шарів.

Для більш аргументованих висновків необхідно досліджувати спектри при низьких температурах, при яких частково „виморожуються” багатохонні процеси та зменшується ангармонізм коливань. Це повинно призводити до кращого розділення (ймовірно, і спрощення) спектру, а отже, більшої його інформативності.

Таким чином, у даній статті досліджено ІЧ спектри пропускання, відбивання і КРС кристала $4H-CdI_2$, а також вплив концентрації надстехіометричних атомів кадмію на фононні спектри кристалів йодистого кадмію. Крім того, визначено параметри основних коливних осциляторів кристала $4H-CdI_2$.

Література

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства (Под ред. А.Б.Лисковича, Львов, 1982).
2. Г.Н.Жижин, Б.Н.Маврин, В.Ф.Шабанов, Оптические колебательные спектры кристаллов (М., Наука, 1984).
3. T.S.Robinson, Proc. Roy. Soc. Lond. B 65, 910 (1952).
4. W.G.Spitzer, D.Kleinmann, D.Walsh, Phys. Rev. 113, 127 (1959).
5. Е.А.Виноградов, Л.К.Водопьянов, ФТТ 17, 3161 (1975).
6. S.Nakashima., Н.Yoshida, Т.Fukumoto, А.Mitsuishi, J. Phys. Soc. Jap. 31, 1847 (1971).
7. Y.Takemura, Т.Комatsu, Y.Kaifu, Phys. Stat. Sol. B 72, K87 (1975).
8. И.М.Болеста, И.В.Китык, Р.М.Турчак, ФТТ 36, 1632 (1994).

PHONON SPECTRA OF CdI₂ IN FAR INFRARED REGION

T.S.Kulaj, V.M.Lesivtsiv

Ivan Franko Lviv National University,
Tarnavskoho Str. 107, Lviv, 79017
e-mail: kulay@rd.wups.lviv.ua, lesivtsiv@rd.wups.lviv.ua

Transmission and reflection spectra of 4H-CdI₂ crystals in the range of 10–220 cm⁻¹ and Raman spectra in the range 20–150 cm⁻¹ were obtained. The crystals were grown from the solution using Bridgman technique. Real and imaginary parts of the complex permeability were calculated, the parameters of main oscillators were determined. The influence of the overstoichiometric Cd atoms concentration on the phonon spectra of cadmium iodide was investigated.