

КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРА ЯКР ^{127}I ЗМІШАНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$

О.І. БАРАБАШ, І.Г. ВЕРТЕГЕЛ, Є.Д. ЧЕСНОКОВ, О.І. ОВЧАРЕНКО,
Ю.П. ГНАТЕНКО

УДК 539.194
© 2011

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 01022)

У роботі представлено результати досліджень спектрів ЯКР ^{127}I при 77 К напівпровідникових змішаних шаруватих кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ в широкому інтервалі $0 \leq x \leq 0,50$ вмісту PbI_2 . Показано, що в діапазоні $0 \leq x \leq 0,20$ вмісту PbI_2 поведінка параметрів спектрів ЯКР ^{127}I при 77 К свідчить про знаходження груп PbI_2 в межах структурних шарів кристала BiI_3 . При цьому вмісті PbI_2 у змішаному кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ відбувається утворення кластерів з груп атомів PbI_2 острівного типу. За подальшого збільшення вмісту PbI_2 у спектрі ЯКР ^{127}I кристала $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ з'являється нова лінія так, що у кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при вмісті ($x \sim 0,20$) PbI_2 відбувається структурний фазовий перехід. Стверджується, що синтезований новий кристал при $x > 0,20$ може бути твердим склоподібним розчином типу заміщення, в якому групи атомів PbI_2 – інтеркалянти повністю або частково впорядковані у проміжках між структурними шарами кристала BiI_3 .

Як відомо з [1–3], шаруваті напівпровідникові матеріали, такі як BiI_3 , CdI_2 , PbI_2 , мають анізотропні властивості, які зумовлюють використання цих кристалів у ролі детекторів іонізуючого випромінювання з високою енергетичною роздільною здатністю. Це, в першу чергу, зумовлено існуванням зворотних структурних змін (змінюю анізотропних властивостей), що відбуваються в шаруватих кристалах, під дією іонізуючого випромінювання різної потужності. Тобто ефективність даних матеріалів визначається не тільки їх радіаційною стійкістю, а також можливістю управління анізотропними властивостями, що дозволяє успішно використовувати шаруваті напівпровідникові матеріали як для детекторів іонізуючого випромінювання, так і в оптичних та акустичних приладах.

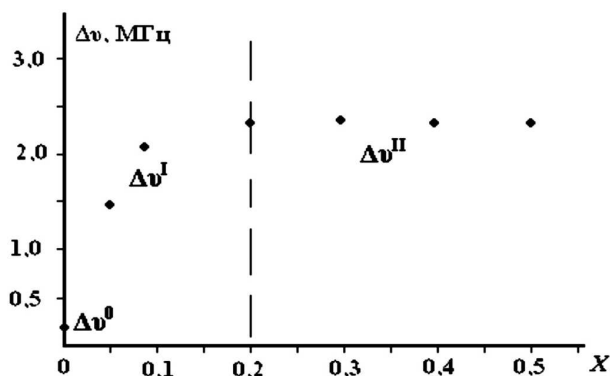
У зв'язку з цим актуальним є дослідження властивостей (параметрів кристалів) змішаних кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ залежно від вмісту і стану

груп PbI_2 . Спектри ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) ядер ^{127}I хімічно чистих кристалів BiI_3 ($x = 0$), а також змішаних шаруватих кристалів PbI_2CdI_2 з ізовалентними атомами йоду I було вивчено в роботах [4–7]. У даній роботі спектри ЯКР ^{127}I змішаних кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ вивчаються вперше. Спектри ЯКР ^{127}I досліджуваних кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при температурі $T = 77$ К в діапазоні частот 2–300 МГц було виміряно за допомогою квазікогерентного радіоспектрометра ЯКР ІСП-2-13. У роботі також використано цифровий накопичувач, що необхідний для реєстрації слабких і широких ліній спектра ЯКР ^{127}I .

Досліджували кристали $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при такому вмісті PbI_2 : $x = 0; 0,05; 0,08; 0,20; 0,30; 0,40$ та $0,50$. Вимірювання частот ν_1 і ν_2 ЯКР ^{127}I , що відповідають переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ і $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, дозволили, виходячи із таблиць [8], визначити залежності константи $e^2Qq_{zz}(x)$ квадрупольної взаємодії та параметра $\eta(x)$ асиметрії тензора градієнта електричного поля ($\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$) від вмісту PbI_2 . Точність визначення параметра асиметрії $\eta(x)$ та константи квадрупольної взаємодії $e^2Qq_{zz}(x)$ залежала від ширин ліній ЯКР та були, відповідно, не гірше, ніж $\pm 1,5\%$ і $\pm 0,1\%$ від їх абсолютних величин.

Було отримано, що для хімічно чистого кристала BiI_3 ($x = 0$) при 77 К частоти ЯКР ^{127}I двох переходів ν_1^0 і ν_2^0 , відповідно, дорівнюють 111,32 і 201,38 МГц. Даним значенням частот ν_1^0 і ν_2^0 при 77 К відповідають константа квадрупольної взаємодії $e^2Qq_{zz}^0 = 682,18$ МГц і параметр асиметрії тензора градієнта електричного поля $\eta^0 = 0,29 \pm 0,01$. Дані результати узгоджуються з результатами роботи [7], що були отримані під час дослідження хімічно чистого кристала BiI_3 .

При збільшенні x вмісту PbI_2 в основній матриці кристала BiI_3 від 0,05 до 0,10 константа квадрупольної взаємодії $e^2Qq_{zz}^I$ і параметр асиметрії η^I градієнта



Ширини ліній Δv спектра ЯКР ^{127}I при 77 К (перехід $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ залежно від вмісту PbI_2 в змішаному кристалі $(\text{BiI}_3)_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$ для двох фаз I та II

електричного поля на ядрах ^{127}I змінюються у незначних межах (див. таблицю). При цьому зафіксовано, що зміна частот ν_1^I та ν_2^I не перевищує 3% від абсолютних величин (див. таблицю). Водночас ширина $\Delta \nu^I$ лінії ν_1 спектра ^{127}I ЯКР в цьому ж інтервалі вмісту x змінюється приблизно на порядок величини: $\nu^I|_{x=0} \sim 0,24$, $\Delta \nu^I|_{x=0,10} \sim 2,20$ МГц (рисунок). Відзначимо, що величина константи e^2Qq_{zz} в цьому ж інтервалі вмісту x не змінюється у межах похибки вимірювань. Це може свідчити про те, що для даного діапазону вмісту ($0 \leq x \leq 0,10$) PbI_2 входження груп атомів PbI_2 зумовлює незначну зміну симетрії шарів і не змінює шарувату структуру кристала. При цьому симетрія C_{3i}^2 шаруватого кристала $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ в інтервалі $0,01 \leq x \leq 0,10$ вмісту PbI_2 може залишатися незмінною. Це припущення ґрунтується на тому, що осі x і y компонент q_{xx} і q_{yy} тензора градієнта електричного поля лежать в площині шарів кристала, а осі z – перпендикулярні шарам [4]. Тому, аналізуючи спектри ЯКР ^{127}I , можна зробити висновок, що для діапазону $0 < x < 0,10$ вмісту PbI_2 шарувата структура кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ зберігається і групи PbI_2 розташуються в межах шарів кристала, зменшуючи їх симетрію. Крім того, групи PbI_2 можуть утворювати шарові кластери острівного типу, розміри яких збільшуються при збільшенні вмісту x [5, 6].

Для кристалів BiI_3 при 77 К із різним x вмістом PbI_2 : 0,20; 0,30; 0,40 та 0,50 було виявлено у спектрі ЯКР ^{127}I “нову лінію” ν^{II} . Так, при 77 К для $x = 0,20$ лінія ν^{II} характеризується такими параметрами: $\nu_1^{II} = 105,03$, $\nu_2^{II} = 204,15$ МГц, $e^2Qq_{zz}^{II} = 684,01$ МГц, $\eta^{II} = 0,15$. Важливо відзначити, що для даної нової лінії ν^{II} спектра ЯКР ^{127}I параметр асиметрії η^{II} зменшується приблизно вдвічі: $\eta^I = 0,29$ і $\eta^{II} = 0,15$.

При цьому ж величина константи e^2Qq_{zz} градієнта електричного поля на ядрах ^{127}I не зазнає значної зміни: $e^2Qq_{zz}^I = 682,18$ і $e^2Qq_{zz}^{II} = 684,01$ МГц. Це дозволяє зробити висновок, що зі зростанням x симетрія градієнта електричного поля на ядрах ^{127}I збільшується.

Крім того, при збільшенні x вмісту PbI_2 у кристалі BiI_3 в інтервалі $0,20 < x < 0,50$ ширина $\Delta \nu^{II}$ у спектрі ЯКР ^{127}I практично не змінюється ($\Delta \nu^{II} \sim \Delta \nu^I|_{x=10\%} \sim 2,30$ МГц). Характерно також і те, що лінія ν^I спектра ЯКР ^{127}I з параметрами $e^2Qq_{zz}^I = 682,18$ МГц і $\eta^I = 0,29$ в діапазоні вмісту $0,20 < x < 0,50$ перестає спостерігатися (або існувати).

Слід відзначити, що нова лінія не має ніякого відношення до лінії ЯКР ^{127}I (перехід $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) чистого кристала PbI_2 , бо кристал PbI_2 характеризується низькими значеннями частот ЯКР ^{127}I двох переходів при 77 К (4,36 і 8,95 МГц) [4, 9], порівняно з відповідними частотами, що спостерігались нами (див. таблицю).

Як відомо з [10], для хімічно чистих зразків з досить високим ступенем досконалості кристалічної ґратки, як правило, ширина резонансної лінії $\Delta \nu$ спектра ЯКР повинна бути дуже малою порівняно з частотою ν лінії ЯКР: $\Delta \nu/\nu \sim 10^{-3}$. Дійсно, наявність викривлень у ґратці приводить до того, що однотипні міжмолекулярні відстані r у кристалі не є винятково однаковими. Виникає деяка розбіжність відстаней r . У свою чергу, це може приводити до деякої розбіжності значень компонент тензора градієнта електричного поля Δq_{xx} , Δq_{yy} та Δq_{zz} і до збільшення ширини $\Delta \nu$ лінії спектра ЯКР.

У роботі [10] було також показано, що у випадку, коли величина відношення $\Delta \nu/\nu$ ($\sim \Delta r/r$) зростає до $\sim 10^{-1}$, лінії у спектрі ЯКР стають недосяжними для спостереження. Відомо з [10] також і те, що величина добутку ширини на інтенсивність лінії ЯКР пропорційна числу резонансних ядер, які формують цю лінію. Тому той факт, що в інтервалі вмі-

n	ν_1 , МГц	ν_2 , МГц	$\Delta \nu_1$, МГц	η	e^2Qq_{zz} , МГц	Інтерпретація спектра ЯКР
0	111,3	201,3	0,2	0,29	682,2	ν^0
0,05	111,4	201,3	1,5	0,29	682,8	ν^I
0,08	111,6	201,2	2,1	0,29	683	ν^I
0,20	104,3	204,2	2,3	0,15	684,0	ν^{II}
0,30	104,3	204,1	2,4	0,15	684,0	ν^{II}
0,40	104,3	204,1	2,3	0,15	684,0	ν^{II}
0,50	104,4	204,2	2,3	0,15	684,0	ν^{II}

сту $0,10 < x < 1$ лінія ^{127}I ЯКР з параметрами $e^2Qq_{zz}^I = 682,18$ МГц і $\eta^I = 0,29$ припускає спостерігатися, може свідчити про значне зменшення числа резонансних ядер ^{127}I , які формують дану лінію ν^1 .

Нами було отримано, що в інтервалі $0,20 < x < 0,50$ вмісту PbI_2 в кристалі BiI_3 ширина $\Delta\nu_{\text{I}}^{\text{II}}$ спектра ЯКР ^{127}I практично не змінюється. Причому, величина відношення $\Delta\nu_{\text{I}}^{\text{II}}/\nu_{\text{I}}^{\text{II}}$ не залежить від вмісту x і дорівнює $\sim 10^{-2}$. Це дає можливість стверджувати, що в інтервалі $0,20 < x < 0,50$ вмісту PbI_2 у кристалі BiI_3 ступінь деформації ґратки суттєво не змінюється.

Аналіз отриманих експериментальних залежностей як параметра асиметрії $\nu_{\text{I}}^{\text{II}}$, так і ширини $\Delta\nu_{\text{I}}^{\text{II}}$ лінії ν_1 від вмісту PbI_2 (див. таблицю) вказує на те, що при вмісті $x \sim 0,20$ у кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ може відбуватися структурний фазовий перехід. При цьому, враховуючи, що загальна кількість резонансних ядер ^{127}I у кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при $x \geq 0,20$ повинна бути незмінною, нова лінія ν^{II} у спектрі ЯКР ^{127}I утворюється за рахунок лінії ν^1 . Крім того, при $x \sim 0,20$ частоти ν^1 і ν^{II} ліній спектра ЯКР ^{127}I від вмісту PbI_2 змінюються стрибком (див. таблицю).

Таким чином, отримані результати вказують на те, що в діапазоні $0,05 \geq x \geq 0,10$ вмісту PbI_2 у структурі змішаного кристала $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ можуть утворитися острівні кластери PbI_2 , що розташовані в межах шарів кристала BiI_3 . При цьому симетрія C_{3i}^2 кристала BiI_3 , в цілому, не змінюється.

Проведений аналіз спектрів ЯКР свідчить про те, що в інтервалі $x \geq 0,20$ вмісту PbI_2 досліджуваний кристал $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ має властивості твердого розчину BiI_3PbI_2 типу заміщення. Так званий "новий кристал" $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ може мати більш ізотропні склоподібні властивості. Оскільки ширина лінії ЯКР для $x \geq 0,20$ практично не змінюється, то "новий кристал" $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ повинен мати повністю або частково впорядковані групи атомів PbI_2 , що розташовані, імовірно, у проміжках між структурними шарами кристала BiI_3 . При цьому загальна симетрія C_{3i}^2 кристала BiI_3 може не змінюватися.

При вмісті $x \sim 0,20$ груп PbI_2 у змішаному кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ може відбуватися фазовий перехід. Про це свідчить, наприклад, зникнення ν^1 з низьким вмістом PbI_2 і поява лінії ν^{II} у спектрі ЯКР ^{127}I при вмісті $x \sim 0,20$ груп PbI_2 . При цьому віртуальний кристал $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при $x \geq 0,20$ стає змішаним, для якого трансляційна симетрія C_{3i}^2 , в цілому, може зберегтися.

Таким чином, загалом можна зробити висновок, що для змішаних кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$, так зва-

ний перехід від анізотропного в ізотропний стан може відбуватися при зменшених енергіях іонізуючого випромінювання (тобто може збільшувати чутливість даних кристалів до величини енергії іонізуючого випромінювання).

1. В.Ф. Агемян, ФТТ **40**, 1724 (1998).
2. А.С. Абызов, В.М. Ажажа, Л.Н. Давыдов, Г.П. Ковтун, В.Е. Кутный, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* № 3, 4 (2004).
3. T. Hayashi, P. Gu, and M. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan, **63**, 2089 (1994).
4. К.Г. Коноплева, Н.У. Венковский, А.Л. Туполева, Т.А. Бабушкина, Координационная химия **23**, 505 (1999).
5. Ю.П. Гнатенко, І.А. Бейнік, П.А. Скубенко, *Матеріали міжнародної конференції High Mat Tech* (Київ, 2007).
6. Yu.P. Gnatenko, A.I. Varabash, I.G. Vertegel, E.D. Chesnokov, A.I. Ovcharenko, and L.S. Ivanova, Funct. Mater. **15**, 175 (2008).
7. R. Barnes, P. Bray, J. Chem. Phys. **23**, 1177 (1955).
8. К. Семин, Т.А. Бабушкина, Г.Г. Якобсон, *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии* (Химия, Ленинград, 1972).
9. D.L. Lyfar, V.E. Goncharuk, S.M. Ryabchenko, Phys. Stat. Solidi (b) **76**, 183, (1976).
10. Е.І. Федін, А.І. Китайгородський, Кристаллография **6**, 406 (1961).

Одержано 05.02.10

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА ЯКР ^{127}I СМЕШАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$

А.И. Барабаш, И.Г. Вертегел, Е.Д. Чесноков, А.И. Обчаренко, Ю.П. Гнатенко

Резюме

В данной работе представлены результаты исследования ^{127}I спектров ЯКР при 77 К для смешанных слоистых полупроводниковых кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ в широком диапазоне концентраций ($0 < x < 0,50$) PbI_2 . Показано, что в диапазоне $0,05 < x < 0,20$ концентраций PbI_2 поведение параметров спектров ^{127}I ЯКР свидетельствует о вхождении атомов PbI_2 в кристаллические слои BiI_3 . При этой концентрации PbI_2 в смешанном кристалле $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ происходит образование кластеров из групп атомов PbI_2 островкового типа. При дальнейшем увеличении концентрации PbI_2 в спектре ЯКР ^{127}I кристалла $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ появляется новая линия так, что в кристалле $(\text{BiI}_3)_{(1-x)}(\text{PbI}_2)_x$ при концентрации ($x \sim 0,20$) PbI_2 происходит структурный фазовый переход. Утверждает-

тся, що синтезований новий кристалл при $x \geq 0,20$ може представляти собою твердий стеклоподібний розчин типу заміщення, в якому групи атомів PbI_2 – інтеркалянти повністю або частково упорядочені в проміжках між структурними шарами кристалла BiI_3 .

CONCENTRATION DEPENDENCE OF ^{127}I
NQR SPECTRUM PARAMETERS FOR MIXED
LAYERED SEMICONDUCTORS $(\text{BiI}_3)_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$

*A.I. Barabash, I.G. Vertegel, E.D. Chesnokov,
A.I. Ovcharenko, Yu.P. Gnatenko*

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauka Ave., Kyiv 03680, Ukraine)

S u m m a r y

The results of our studies dealing with the NQR spectra of ^{127}I in mixed layered semiconducting crystals $(\text{BiI}_3)_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$ mea-

sured at a temperature of 77 K and in a wide range of PbI_2 contents x ($0 < x < 0.5$) are reported. In the range $0.05 < x < 0.2$, the observed behavior of ^{127}I NQR spectrum parameters testifies that PbI_2 atomic groups are located within the structural layers of a BiI_3 crystal. In this x -range, clusters composed of PbI_2 groups were demonstrated to form an island structure. A further growth of the PbI_2 content results in the appearance of a new ^{127}I NQR line which testifies that the mixed crystal $(\text{BiI}_3)_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$ undergoes a structural phase transition at $x \approx 0.2$. A conclusion is made that, at $x \geq 0.2$, the synthesized crystal is a glassy substitutional solid solution, in which PbI_2 atomic groups, being completely or partially ordered, are intercalated between the BiI_3 crystal layers.