

УДК 539.144

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА ЯКР ^{127}I В СЛОИСТОМ СМЕШАННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$

*Вертегел И.Г., Чесноков Е.Д., Овчаренко А.И., Погребняк С.В.,
Иванова Л.С., Гнатенко Ю.П.*

*Институт физики Национальной академии наук Украины, Украина, Киев
E-mail: vertegel@iop.kiev.ua*

В работе представлены результаты исследований спектров ЯКР ^{127}I при 77К полупроводниковых смешанных слоистых кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ в широком интервале содержания PbI_2 $0 \leq n \leq 0.50$ с дискретностью 0.10. Показано, что в диапазоне содержания PbI_2 $0.05 \leq n \leq 0.10$ кристалл $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ имеет свойства примесного кристалла BiI_3 , содержащий внутрислоевые кластеры PbI_2 . При содержании PbI_2 $n \sim 0.20$ кристалл $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ испытывает концентрационный фазовый переход и при $0.20 \leq n \leq 0.50$ существует новый кристалл $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ с полностью или частично упорядоченными группами атомов PbI_2 .

Ключевые слова: ЯКР, полупроводниковый многослойный кристалл, кластеры.

Актуальность исследования твердых растворов слоистых полупроводниковых кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ в первую очередь связана с возможностью образования в таких кристаллах кластерных структур, которые могут существенно влиять на их физические свойства. Известно [1-3], что слоистые полупроводниковые материалы BiI_3 , CdI_2 , PbI_2 обладают рядом свойств [3,4], которые позволяют использовать их в качестве детекторов γ -излучения с высокой энергетической разрешающей способностью. Кроме того, данные кристаллы успешно используются в оптических и акустических приборах, благодаря их анизотропным свойствам. Эффективность материалов, используемых в качестве детекторов γ -излучения, определяется существованием в них структурных дефектов, примесей, которые влияют на электронные свойства и определяют радиационную стойкость этих материалов.

В связи с этим, актуальным представляется исследование свойств смешанных кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ и определение концентрационных зависимостей параметров кристаллов, которые могут изменяться в зависимости от изменения состояния примесей. Спектры ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ядер ^{127}I химически чистых кристаллов BiI_3 ($n = 0$), а также смешанных слоистых кристаллов $\text{PbI}_2 \cdot \text{CdI}_2$ с изовалентными атомами йода I были изучены в работах [5, 6]. В данной работе спектры ЯКР ^{127}I смешанных кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ изучаются впервые.

Спектры ЯКР ^{127}I исследуемых кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ при температуре $T = 77 \text{ K}$ в диапазоне частот 2 - 300 МГц были измерены с помощью квазиогерентного спектрометра ЯКР ИСШ-2-13. В работе также использовался цифровой накопитель, необходимый для регистрации слабых и широких линий спектра ЯКР ^{127}I . Были исследованы кристаллы при следующих концентрациях n PbI_2 : 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 и 0.50. Измерение частот ν_1 и ν_2 ЯКР ^{127}I , соответствующих переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, позволило, исходя из таблиц

[7], определить концентрационные зависимости константы $e^2Qq_{zz}(n)$ квадрупольного взаимодействия и параметра $\eta(n)$ асимметрии тензора градиента электрического поля ($\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$). Данные наших измерений приведены в таблице 1. Точность определения параметра асимметрии и константы квадрупольного взаимодействия определялись шириной линии и были не хуже $\pm 1,5\%$ и $\pm 0,1\%$ их абсолютных величин.

Было получено, что для химически чистого кристалла BiI_3 ($n = 0$) при 77 К частоты ЯКР ^{127}I двух переходов ν_1^0 и ν_2^0 соответственно равны 111.320 и (201.380 ± 0.010) МГц. Данным значениям частот ν_1^0 и ν_2^0 при 77 К соответствуют константа квадрупольного взаимодействия $e^2Qq_{zz}^0 = (682.18 \pm 0.01)$ МГц и параметр асимметрии тензора градиента электрического поля $\eta^0 = 0.29 \pm 0.01$. Полученные результаты согласуются с данными работы [5].

При увеличении n содержания PbI_2 в основной матрице кристалла BiI_3 от 0.05 до 0.10 константа квадрупольного взаимодействия $e^2Qq_{zz}^1$ и параметр асимметрии η^1 градиента электрического поля на ядрах ^{127}I изменяются незначительно. Наблюдаемое изменение частот ν_1^1 и ν_2^1 не превышает 3 % от абсолютных величин (табл.1).

Таблица 1

Концентрационные зависимости параметров спектра ЯКР в $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$

n	ν_1 , MHz $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	ν_2 , MHz $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	$\Delta\nu_1$, MHz	η	e^2Qq_{zz} , MHz
0	111,3±0,01	201,38±0,01	0,21±0,01	0.29±0,01	682,18±0,02
0.05	111,4±0,08	201,3±0,08	1,46±0,1	0.287±0,02	682,75±0,1
0.08	111,60±0,1	201,2±0,1	2,1±0,1	0.285±0,03	682,97±0,1
0.20	104,35±0,2	204,2±0,4	2,3±0,4	0.15±0,04	684,01±0,2
0.30	104,32±0,3	204,1±0,6	2,36±0,6	0.15±0,05	684,005±0,3
0.40	104,3±0,3	204,15±0,6	2,3±0,6	0.15±0,05	684,02±0,4

В то время как ширина $\Delta\nu^1$ линии ν_1 спектра ЯКР ^{127}I в этом же интервале содержания n изменяется примерно на порядок величины: $\Delta\nu^1|_{n=0} \sim 0.24$, $\Delta\nu^1|_{n=0.10} \sim 2.20$ МГц. Отметим, что величина константы $e^2Qq_{zz}^1$ в этом же интервале содержания PbI_2 изменяется незначительно. Это может свидетельствовать о том, что внедрение PbI_2 для данного диапазона концентраций ($0 \leq n \leq 0.10$) обуславливает незначительное уменьшение внутрислоевой симметрии и не изменяет межслоевую структуру кристалла. При этом, симметрия слоистого кристалла $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ в интервале содержания PbI_2 ($0.01 \leq n \leq 0.10$) остаётся прежней C_{3i}^2 . Данное предположение базируется на том, что оси x и y компонент q_{xx} и q_{yy} тензора градиента электрического поля лежат в плоскости слоёв кристалла, а оси z –

перпендикулярны слоям[5]. Поэтому, можно также предположить, что для диапазона концентраций $0 < n < 0.10$ слоистая структура кристаллов $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ сохраняется и группы PbI_2 располагаются в пределах слоёв кристалла. Кроме того, группы PbI_2 могут образовывать внутрислоевые кластеры «островкового» типа, размеры которых увеличиваются с ростом содержания n .

Для кристаллов BiI_3 с содержанием PbI_2 0.20, 0.30, 0.40 и 0.50 нами была обнаружена при 77 К новая линия ν^{II} в спектре ЯКР ^{127}I . Так, для $n = 0.20$

линия ν^{II} при 77 К характеризуется следующими параметрами: $\nu_1^{\text{II}} = 105,027$, $\nu_2^{\text{II}} = 204,150$ МГц, $e^2Qq_{zz}^{\text{II}} = 684,01$ МГц, $\eta^{\text{II}} = 0.15$. Важно отметить, что для данной новой линии ν^{II} спектра ЯКР ^{127}I параметр асимметрии η^{II} уменьшается примерно в два раза: $\eta^{\text{I}} = 0.29$ и $\eta^{\text{II}} = 0.15$. При этом, величина константы e^2Qq_{zz} градиента электрического поля на ядрах ^{127}I не претерпевает значительного изменения: $e^2Qq_{zz}^{\text{I}} = 682,18$ и $e^2Qq_{zz}^{\text{II}} = 684,01$ МГц. Это позволяет сделать вывод, что с ростом n внутрислоевая симметрия кристалла увеличивается.

Кроме того, при увеличении PbI_2 в кристалле BiI_3 в интервале $0.20 < n < 0.50$ ширина $\Delta\nu^{\text{II}}$ новой линии ν^{II} спектра ЯКР ^{127}I практически не изменяется ($\Delta\nu^{\text{II}} \sim \Delta\nu^{\text{I}}|_{n=10\%} \sim 2.30$ МГц). Характерно также и то, что линия ν^{I} спектра ЯКР ^{127}I с параметрами $e^2Qq_{zz}^{\text{I}} = 682,18$ МГц и $\eta^{\text{I}} = 0,29$ в интервале $0.10 < n < 0.50$ перестаёт наблюдаться.

Известно [7], что величина произведения ширины на интенсивность линии ЯКР пропорциональна числу резонансных ядер, которые формируют данную линию. Поэтому тот факт, что в интервале концентраций $0.10 < n < 0.50$ линия ν^{I} спектра ЯКР ^{127}I с параметрами $e^2Qq_{zz}^{\text{I}} = 682,18$ МГц и $\eta^{\text{I}} = 0,29$ перестаёт наблюдаться, может свидетельствовать о значительном уменьшении числа резонансных ядер ^{127}I , которые формируют линию ν^{I} .

Анализ полученных экспериментальных концентрационных зависимостей как параметра асимметрии, так и ширины линии ν_1 указывают на то, что при концентрации $n \sim 0.20$ в кристалле $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ наблюдается, так называемый, «концентрационный» фазовый переход. При этом, учитывая, что общее число резонансных ядер ^{127}I в кристалле $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ должно быть постоянным, новая линия ν^{II} в спектре ЯКР ^{127}I при $n \geq 0.20$ образуется за счет линии ν^{I} . Кроме того, при $n \sim 0.20$ концентрационные зависимости частот ν_1 и ν_2 спектра ЯКР ^{127}I испытывают скачок (табл.1).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в диапазоне содержания PbI_2 $0.05 \geq n \geq 0.10$ в структуре $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ могут образоваться островковые примеси или кластеры PbI_2 , которые располагаются в пределах слоев кристалла BiI_3 . Показано, что в концентрационном интервале $n \geq 0.20$ исследуемый кристалл $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ обладает свойствами твердого раствора $\text{BiI}_3 \cdot \text{PbI}_2$ типа замещения. При этом образовавшийся виртуальный кристалл $\text{BiI}_3 \cdot \text{PbI}_2$ характеризуется изотропными стеклообразными свойствами. При концентрации $n \sim 0.20$ смешанный кристалл $(\text{BiI}_3)_{(1-n)} \cdot (\text{PbI}_2)_n$ испытывает концентрационный фазовый переход.

Список литературы

1. Агекян В.Ф. Рост и оптические свойства микрокристаллов BiI_3 и PbI_2 / Агекян В.Ф. // ФТТ. – 1998. – Т. 40, №9. – С. 1724-1730.
2. Schluter M. Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds: BiI_3 и PbI_2 / Schluter M. and Cohen Marvin L. // Phys. Rev. B. – 1976. – V.14, No. 2. – P. 424-431.
3. Спектры ЯКР и строение некоторых интеркалатов иодидов кадмия и свинца / Коноплева К.Г., Венковский Н.У. и др. // Координационная химия. – 1999. – Т. 23, № 7. – С. 505 - 509.
4. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения / Абызов А.С., Давыдов Л.Н., Кутний В.Е. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2004. – №3. – С. 3-6.
5. NQR investigation of crystal structure peculiarities of layered $\text{Pb}_{x-1}\text{Cd}_x\text{I}_2$ semiconductors / Varabash A.I., Vertegel I.G., Chesnokov E.D. et al. // Functional Material. – 2008. – V.15, №2. – P. 175-177.
6. Investigation of I^{127} NQR spectra of the mixed $[\text{BiI}_3]_{1-n}[\text{PbI}_2]_n$ semiconduction layered crystals / Varabash A.I., Vertegel I.G., Chesnokov E.D. et al. // Functional Material. – 2010. – V.17, №1. – P.24-28.
7. Семин Г.К. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии / Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. – Л. : Химия, 1972. – 536 с.

Вертегел И.Г. Концентраційні зміни параметрів спектра ЯКР I^{127} в шаруватому змішаному напівпровіднику $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ / Вертегел И.Г., Чесноков Е.Д., Погребняк С.В., Иванова Л.С., Овчаренко А.И., Гнатенко Ю.П. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2011. – Т. 24(63), №2. – С. 153-156.

В роботі приведені результати досліджень спектрів ЯКР I^{127} при 77К напівпровідникових змішаних шаруватих кристалів $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ в широкому інтервалі концентрацій $0 \leq n \leq 0.50$ з дискретністю 0.10. Показано, що в діапазоні вмісту PbI_2 від $0.05 \leq n \leq 0.10$ кристал $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ має властивості домішкового кристала BiI_3 з внутрішньшаруватими кластерами PbI_2 . При $n \sim 0.20$ вмісті PbI_2 в кристалі $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ відбувається концентраційний фазовий перехід и при вмісті PbI_2 $0.20 \leq n \leq 0.50$ утворюється новий кристал $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ з повністю або частково впорядкованими групами атомів PbI_2 .

Ключові слова: ЯКР, напівпровідниковий шаруватий кристал, кластери

Vertegel I.G. Concentration changes of I^{127} NQR spectrum parameters for mixed layered semiconductors $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ / Vertegel I.G., Chesnokov E.D., Ovcharenko A.I., Pogrebnyak S.V., Ivanova L.S., Gnatenko Yu.P. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2011 – Vol. 24(63), No.2. – P. 153-156.

The I^{127} NQR spectra at 77 K of the semiconducting layered crystals $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ in the wide interval concentrations 0 - 0.50 with step-type behavior 0.01 are presented in this work. It is shown that in the concentration range 0.05 - 0.10 the crystal $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ have properties of the doped crystal, which contain clusters within the layer PbI_2 . When the concentration impurity value equals to approximately 0.20, crystal $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ tests, so called, “concentration” phase transition. It is shown that, the new crystal $(\text{BiI}_3)_{(1-n)}(\text{PbI}_2)_n$ with fully or partially ordering atoms groups PbI_2 .

Keywords: NQR, semiconducting layered crystals, clusters.

Поступила в редакцию 21.09.2011 г.