

ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА КРАЙ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ В КРИСТАЛАХ $CuInP_2S_6$

Ю.М.Височанський, Д.Ш.Ковач, В.В.Митровцій,
О.А.Микайло, І.П.Студеняк

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Досліджено край поглинання кристалів $CuInP_2S_6$ в температурному інтервалі 77-373 К, включаючи температуру сегнетоелектричного фазового переходу. З'ясовано природу оптичних переходів, що приводять до формування краю поглинання у сегнетоелектричній та параелектричній фазах, а також вивчено вплив різноманітних факторів розупорядкування на його форму та енергетичне положення. Проаналізовано природу хімічного зв'язку у кристалах $CuInP_2S_6$.

Вступ

В останні роки ведуться інтенсивні дослідження двомірних кристалічних структур типу MPS_3 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$) у зв'язку з перспективами їх практичного застосування як у якості катодних матеріалів, так і завдяки цікавим структурним, хімічним та фізичним властивостям. Широкі можливості заміни гетерозарядних металів дозволяють отримувати цілий ряд сполук з відмінними фізико-хімічними параметрами. До цього ряду відносяться і шаруваті кристали типу $MM^1P_2X_6$ ($M, M^1 = Cu, In, Cr, Sn, Pb; X = S, Se$).

У даній роботі досліджуються кристали $CuInP_2S_6$, в яких реалізується фазовий перехід I роду типу порядок-безпорядок із параелектричної в сегнетоелектричну фазу, що супроводжується аномальною поведінкою фізичних властивостей. Пониження симетрії при фазовому переході ($C_{2/c} \rightarrow C_c$) відбувається за рахунок упорядкування катіонів Cu^+ та зміщення катіонів In^{3+} із центросиметричних позицій, а спонтанна поляризація виникає у напрямку, перпендикулярному площинам шарів. Слід відмітити, що на даний момент проведені тільки рентгеноструктурні, калориметричні та діелектричні дослідження цих кристалів

[1]. Серед оптичних властивостей вивчена тільки температурна поведінка спектрів комбінаційного розсіювання світла. У зв'язку з цим актуальними є дослідження краю поглинання вказаних кристалів, оскільки вони дають цінну інформацію про природу та механізми процесів оптичного поглинання, вплив різних факторів розупорядкування на форму краю поглинання та ширину забороненої зони. Крім того, у даній роботі зроблена спроба проаналізувати еволюцію хімічного зв'язку у кристалах $CuInP_2S_6$ та виявити природу формування валентної зони та зони провідності.

Методика експерименту

Монокристали $CuInP_2S_6$ були вирощені методом хімічних транспортних реакцій. В якості транспортного агента використовувався CuI . Дослідження проводилися на кристалах різної товщини ($d = 24 \div 100$ мкм) в широкій області температур (77–373 К) і в поляризованому світлі. Для оптичних досліджень використовувався дифракційний монохроматор МДР-3. Виділований енергетичний інтервал складав близько 5×10^{-4} еВ. Для низькотемпературних досліджень застосовувався кріостат типу "Утрекс". Значення коефіцієнта поглинання α розраховувалися за відомою формулою [2] із

врахуванням експериментальних значень коефіцієнтів пропускання та відбивної здатності. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha$ не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$ [3]. Температурні ізоабсорбційні дослідження полягали у вимірюванні енергетичного положення краю поглинання $h\nu_\alpha$ при різних температурах і фіксованих значеннях α .

Експериментальні результати та їх обговорення

1. Природа хімічного зв'язку у кристалах CuInP_2S_6

Природа катіона відіграє важливу роль при утворенні гомологічних сполук у системах метал-фосфор-халькоген. Утворення кристалу CuInP_2S_6 може відбуватися по одній із трьох схем подібного заміщення [4], а саме:



Обидва катіони у досліджуваному кристалі знаходяться в октаедричному оточенні атомів сірки. Періодизація по Лонг – Хігінсу [5] відносить ${}_{29}\text{Cu}$ до 3d-елементів з електронною конфігурацією зовнішнього шару $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, причому стан $4s^1$ заповнюється раніше, ніж стан $3d^{10}$. Індій з електронною конфігурацією зовнішньої оболонки $4d^{10} 5s^2 5p$ є типовим 5p-елементом [5].

У сполуках типу $M_2P_2S_6$ аніон $[P_2S_6]^{4-}$ і катіон металу достатньо незалежні один від одного і їх можна розглядати як самостійні одиниці [4]. Складний катіон у сполуці CuInP_2S_6 має на зовнішніх орбіталях один s- і один p-електрони. Таким чином, можливо в CuInP_2S_6 між Cu і In утворюється металічний зв'язок. Очевидно, при цьому будуть перекриватися s і p_x-орбіталі з утворенням σ -зв'язку (з циліндричною симетрією відносно лінії, що з'єднує центри обох атомів). Обидва електрони при цьому будуть знаходитися на зв'язуючій орбіталі, що підтверджується існуванням стійкого катіону [6].

Оскільки CuInP_2S_6 відноситься до низькорозмірних сполук, то одним із методів аналізу природи утворення зв'язків у цьому кристалі може служити аналіз ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG [7]. Із співвідношення між ΔG і електрорушійною силою (е.р.с.) комірки слідує, що чим більшим є додатній окислювальний потенціал реакції в напівкомірці, тим більша термодинамічна імовірність протікання такої реакції. У складному катіоні $[\text{CuIn}]^{+4}$ стандартний окислювально-відновлювальний потенціал для реакції $\text{In} = \text{In}^{3+} + 3e^-$ рівний $E^\circ = +0.324$ В, а для $\text{Cu} = \text{Cu}^{3+} + e^-$ - $E^\circ = -0.521$ В. Реакція в напівкомірках буде відбуватися за схемою: $3\text{Cu}^+ + \text{In} = 3\text{Cu} + \text{In}^{3+}$, і оскільки $E_{\text{ком}} = E_{\text{In}}^\circ - E_{\text{Cu}}^\circ$, то сумарне значення потенціалу $E^\circ = 0.863$ В. Отже, можна зробити висновок про те, що при умові рівності одиниці активності компонентів катіону (при $T = 298$ К), індій буде відновлювати іон міді.

Аналіз електронної будови аніону і катіону CuInP_2S_6 дозволяє проаналізувати характер розподілу електронних рівнів, причому це необхідно робити з урахуванням всіх можливих зв'язків в елементарній комірниці даного кристалу. Для сполук типу $M_2P_2S_6$, у яких катіони гомогенні і гомозарядні, зв'язок $M - M$ не реалізується, а отже має місце однорідний розподіл електронної густини в об'ємі елементарної комірки [7]. Однак, у випадку, коли катіони є гетерозарядними, зв'язком $M - M^1$ неможливо нехтувати, оскільки має місце просторовий перерозподіл електронної густини валентних електронів у середині катіонного комплексу.

У кристалічній ґратці CuInP_2S_6 виділяють структурні групи $[\text{InS}_6]$ і $[\text{CuS}_6]$, однак вони не ізольовані, бо кожний октаедр $[P_2S_6]$ двомірно охоплюється трьома $[\text{InS}_6]$ і $[\text{CuS}_6]$ октаедрами та має шість загальних з ними ребер [6]. У свою чергу кожний із поліедрів $[\text{InS}_6]$ і $[\text{CuS}_6]$ охоплюється трьома октаедрами $[P_2S_6]$ і трьома октаедрами $[\text{CuS}_6]$ і $[\text{InS}_6]$, відповідно. А таке поліедричне оточення

сірки потребує координаційного числа рівного трьом. У [8] відмічалось, що структури типу $M_2P_2S_6$ характеризуються, перш за все, наявністю прямого зв'язку між двома атомами фосфору. У кристалах $CuInP_2S_6$ зв'язки у структурній групі $[P_2S_6]$ мають ковалентний характер, а для фосфору, має місце sp^3 -гібридизація (тетраедричний зв'язок).

У кристалі $CuInP_2S_6$ слід звернути особливу увагу на природу зв'язку метал-сірка. Атом сірки, що знаходиться у вершині тригональної піраміди, має вільну пару електронів, орбіталь якої обернена до сусіднього шару атомів халькогену. Атом фосфору, маючи один неспарений s-електрон, після утворення $P-P$ зв'язку утворює стійку структурну групу $[P_2S_6]$.

Практично всі автори робіт по даній тематиці (наприклад, у [8]) вказують на те, що довжина хімічного зв'язку $P-S$ не залежить від розміру катіона металу, а це приводить до того, що в $CuInP_2S_6$ пірамідальні групи $[PS]_3$ регулюють положення свого $P-S$ зв'язку відповідно до розміру катіона, а це приводить до зміни довжини зв'язку $M-S$ при переході від катіону одного виду до іншого. Очевидно, у структурній групі $[CuS_6]$ буде мати місце гібридизація, пов'язана із "захопленням" d-рівнів електронів міді. Наслідком цього повинно бути утворення гібридних зв'язків з прямими кутами між ними, що направлені по діагоналям тетраедра. Можливо, що при утворенні зв'язку $Cu-S$ із боку міді будуть приймати участь лише 3d-електрони металу, а 4s-електрон, найімовірніше, прийматиме участь в утворенні гібридного s-p зв'язку. Дещо іншу картину ми будемо спостерігати в структурних групах $[InS_6]$. Тут в утворенні зв'язків $In-S$ будуть приймати участь лише 2s-електрони індію, причому зв'язок буде в достатній мірі іонним. "Втягування" d-електронів міді в утворення зв'язку $Cu-S$ приводить до його помітної ковалентності.

Оптичні спектри ряду сполук перехідних металів [8] характеризуються

наявністю додаткових слабких смуг, що накладаються на довгохвильовий бік краю поглинання. Ці смуги пов'язуються з d-d переходами. Завдяки заповненості 3d-оболонки міді у сполуці $CuInP_2S_6$ малоімовірно очікувати появу додаткових рівнів у забороненій зоні, між якими будуть відбуватися d-d переходи. У кристалі $CuInP_2S_6$ валентна зона утворюється 3s і 3p-станами сірки і фосфора. Появу 3d-рівнів міді слід очікувати у валентній зоні. Про це може свідчити той факт, що ширина забороненої зони в $CuInP_2S_6$ складає величину порядку 2.933 еВ (при $T=77K$), що вище, ніж у фаз $M_2P_2S_6$, які містять 3d-елемент з незаповненою 3d-оболонкою.

2. Температурна поведінка краю власного поглинання кристалів $CuInP_2S_6$

Спектри краю поглинання кристалів $CuInP_2S_6$, отримані в інтервалі температур 77—373 К, представлені на рис.1. Дослідження показали, що у вказаному інтервалі температур при рівнях поглинання $250 \text{ см}^{-1} \leq \alpha \leq 2500 \text{ см}^{-1}$ суттєвої анізотропії краю поглинання не спостерігається. Аналіз спектральних залежностей коефіцієнта поглинання (рис.2) показав, що край власного поглинання в кристалах $CuInP_2S_6$ формується прямими дозволеними міжзонними переходами, для яких [2]

$$[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^2 = A_1^2 \cdot (h\nu - E_g^d), \quad (2)$$

де $A_1 = \text{const}$. Аналізуючи залежність (2), встановлено, що експериментальні точки утворюють пряму лінію з нахилом A_1^2 , яка перетинає вісь енергій при $h\nu = E_g^d$ (рис.2). Отримане таким чином значення ширини забороненої зони для прямих дозволених переходів при 77К складає $E_g^d = 2.933$ еВ. Характерна для таких переходів залежність (2) спостерігається в інтервалі температур 77—200К (рис.2). Збільшення температури від 77 до 200 К приводить до зміщення краю поглинання у

довгохвильову область (температурний коефіцієнт зміщення $\partial E_g^d / \partial T = -5.1 \cdot 10^{-4}$ еВ/К), але суттєво не змінює характеру спектру. При $T \geq 250$ К з підвищенням температури спостерігається поступове відхилення спектрів краю поглинання від залежності (2) (рис.2), що, очевидно, пов'язано із температурним розупорядкуванням. Крім того, при $T \geq 260$ К

спостерігається відхилення від регулярного ходу на температурній залежності енергетичного положення краю поглинання $h\nu_\alpha$ при $\alpha=500$ см⁻¹ (рис.3). Така поведінка $h\nu_\alpha(T)$ при $T \geq 260$ К, а відповідно і краю власного поглинання, може бути пояснена слідуєчим чином. Відомо, що [9]

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_g}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_g}{\partial \ln V}\right)_T \cdot \alpha_V, \quad (3)$$

де α_V – коефіцієнт об'ємного температурного розширення. Перший доданок у правій частині (3) відповідає вкладу електрон-фононної взаємодії, а другий – температурного розширення ґратки. У роботі [10] повідомлялося, що при $T \geq 260$ К спостерігається суттєва температурна зміна об'єму кристалічної ґратки CuInP_2S_6 . Це є свідченням ролі вкладу другого доданку в (3). Однак, не слід відкидати і ролі електрон-фононної взаємодії, яка повинна зростати з підвищенням температури. Таким чином, температурне зміщення та поведінка краю поглинання можна пояснити, як впливом електрон-фононної взаємодії, так і впливом температурного розширення ґратки.

При $T > T_c$, (T_c – температура сегнетоелектричного фазового переходу) край поглинання має експоненціальну форму (рис.1). Поява експоненціальних ділянок на краю поглинання свідчить про його розмиття у параелектричній фазі ($T > T_c$) внаслідок структурно-топологічного розупорядкування. Причини структурно-топологічного розупорядкування можуть бути різними [11]. У даному випадку воно може бути викликане як зміщенням катіонів In^{3+} із центросиметричних позицій, так і переходом катіонів Cu^+ у міжшаровий ван-дер-ваальсівський простір. В інтервалі температур $T_c < T < 373$

К не виявлено зміни нахилу експоненціальних ділянок краю поглинання. Характерна енергія (або енергетична ширина краю поглинання) у цьому інтервалі температур складає $w = (113 \pm 5)$ меВ, що є характерним для склоподібних напівпровідників і свідчить про сильне структурно-топологічне розупорядкування [12].

В області фазового переходу спостерігається розмита стрибкоподібна поведінка температурної залежності енергетичного положення краю поглинання $h\nu_\alpha$ (див. рис.3). Виявлений температурний гістерезис (~ 2 К) може служити підтвердженням даних [10] про те, що в CuInP_2S_6 має місце фазовий перехід I роду. Відсутність чіткої стрибкоподібної зміни на ізоабсорбційній кривій $h\nu_\alpha(T)$, характерної для ФП I роду, також свідчить про суттєвий вплив розупорядкування.

Незначна різниця у значеннях $h\nu_\alpha(T)$ (рис.3), отриманих при різних поляризаціях падаючого впромінювання ($\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{E} \parallel \vec{b}$) свідчить про слабу анізотропію краю поглинання у площині шару.

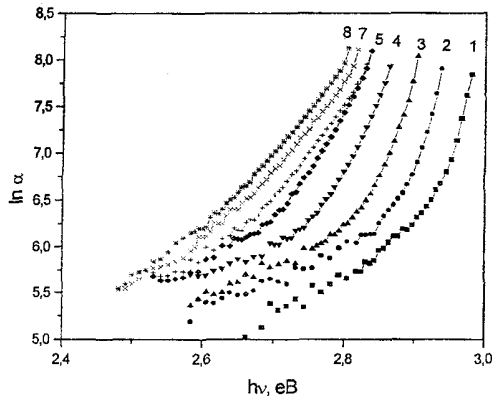


Рис.1. Спектри краю поглинання кристалу $CuInP_2S_6$ при різних температурах (К): 1—77, 2—150, 3—200, 4—250, 5—305, 6—325, 7—348, 8—373.

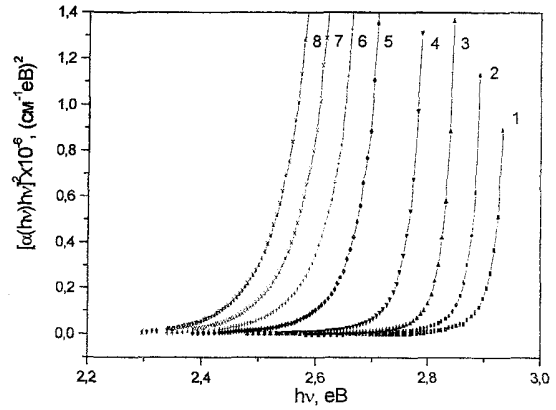


Рис.2. Залежності $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^2 = f(h\nu)$ для кристалу $CuInP_2S_6$ при різних температурах (К): 1—77, 2—150, 3—200, 4—250, 5—305, 6—325, 7—348, 8—373.

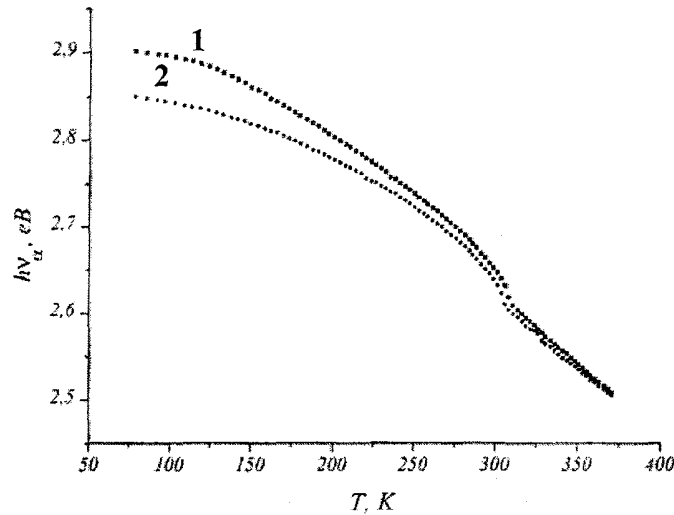


Рис. 3. Температурні залежності енергетичного положення краю поглинання $h\nu_\alpha$ при $\alpha = 500 \text{ cm}^{-1}$ для кристалу кристалу $CuInP_2S_6$, отримані для двох поляризацій світла: 1— $\vec{E} \parallel \vec{a}$, 2— $\vec{E} \parallel \vec{b}$.

Висновки

У результаті температурних досліджень краю поглинання кристалів $CuInP_2S_6$ виявлено, що у сегнетоелектричній фазі ($T < T_c$) край поглинання формується прямими дозволеними оптичними переходами, а у параелектричній ($T > T_c$) –

прямі переходи маскуються експоненціальними "хвостами" поглинання. В області сегнетоелектричного фазового переходу виявлено аномальну поведінку енергетичного положення краю поглинання $h\nu_\alpha(T)$ та її температурний

гістерезис ($\sim 2\text{K}$). Експоненціальна форма краю поглинання та розмитість фазового переходу пов'язуються із впливом температурного та структурно-топологічного розупорядкувань. Проаналізовано природу хімічних зв'язків

кристалу CuInP_2S_6 та особливості формування валентної зони та зони провідності.

1. V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, A.Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez, Phys.Rev. B. 50, 10, 860 (1997).
2. Ю.И.Уханов, Оптические свойства полупроводников, Наука, Москва, (1977) 366с.
3. F.Oswald, Optic. 16, 527 (1959).
4. Б.М.Воронин, Г.П.Приходько, С.А.Кириллов, Сложные соединения в системах металл-фосфор-халькоген, Наукова думка, Київ, (1992) 208с.
5. К.Дей, Д.Селбин, Теоретическая неорганическая химия, Химия, Москва, (1971) 416с.
6. Л.Полинг, Природа химической связи, Мир, Москва, (1974) 205с.
7. R.Bell, Acids and Bases, New York, (1952) 520p.
8. A.Louise, Les cathodes lamellaires a insertion de lithium MIISe (M =Mn,Fe,Ni,Cd). Propeties: ppysiques, chimiques electrochimiques, Nantes, (1981) 97p.
9. P.B.Allen, M.Cardona, Phys. Rev.B. 23, 1495 (1981).
10. A.Simon, I.Raves, V.Maisonneuve, C.Payen, V.B.Cajipe, Chem. Mater. 6, 1575 (1994).
11. G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, B.Brooks, Y.Goldstein, Phys. Rev. Letters. 47, 20, 1480 (1982).
12. R.Bindemann, O.Paetzold, Phys. Stat. Sol. 160, 183 (1990).

MECHANISM OF CHEMICAL INTERACTION AND OPTICAL ABSORPTION EDGE IN CuInP_2S_6 CRYSTALS

**Yu.M.Vysochanskii, Gy.Sh.Kovacs, V.V.Mytrovcij,
O.A.Mykailo, I.P.Studenyak**

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

The absorption edge of monocrystalline CuInP_2S_6 was studied in the 77-303K temperature range, including the range of ferroelectric phase transition. The absorption mechanism resulting in direct optical transition in ferroelectric phase and in exponential form of absorption edge in paraelectric phase was analyzed. The evolution of chemical interaction of CuInP_2S_6 crystals was studied.