

УДК 535.375

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ PbJ_2 И PbJ_2 -ПИПЕРИДИН

А. А. Волков, Г. Я. Зуева, Г. В. Козлов, А. М. Прохоров

Задачей данной работы было сравнительное исследование диэлектрических свойств слоистых монокристаллов йодида свинца (PbJ_2) и монокристаллов интеркаляционного соединения (PbJ_2)-пиперидин, полученного на основе йодида свинца.

Интеркаляционное соединение йодид свинца-пиперидин представляет собой слоистые кристаллы, состоящие из неорганических полупроводниковых слоев PbJ_2 , в вандер-ваальсовы промежутки которых равновесным образом введены органические молекулы пиперидина, образующие диэлектрические слои [1].

Изучение диэлектрических свойств кристаллов с пространственно модулированной структурой на субмиллиметровых волнах само по себе представляет большой интерес. Дело в том, что в спектрах таких кристаллов с большим размером элементарной ячейки появляются аномально низкочастотные решеточные возбуждения, которые приходятся на субмиллиметровые волны и существенно модифицируют диэлектрические свойства материалов [2, 3].

В данном случае интерес к соединению PbJ_2 -пиперидин¹ обусловлен еще и тем, что этот материал обладает интенсивными экситонными пиками поглощения, частота и интенсивность которых, как известно, зависят от структуры и диэлектрических параметров кристалла.

Измерения диэлектрических спектров образцов производились квазиоптическими методами на субмиллиметровом ЛОВ² спектрометре "Эпсилон" в диапазоне частот 8 – 22 см⁻¹ [4, 5]. Плоскопараллельные образцы исследуемых материалов просвечивались

¹Гетероциклическое соединение общей формулы C_5H_{11} .

²ЛОВ – лампа обратной волны.

электромагнитной волной с линейной поляризацией. Измерялись энергетический коэффициент пропускания и фаза коэффициента пропускания образца как функции частоты электромагнитного излучения. Расчет диэлектрических характеристик ϵ' и ϵ'' производился независимо на каждой рабочей частоте по формулам для плоского слоя [4].

Такая квазиоптическая методика измерений требует использования образцов, поперечные размеры которых по крайней мере в несколько раз превышают длину волны рабочего излучения λ . Это требование, связанное с дифракционной расходимостью излучения, очевидно, является общим для всех оптических измерительных схем.

Поскольку кристаллы PbJ_2 имеют вид гексаэдров диаметром около 6 мм, то они могли быть непосредственно изучены в области длин волн $\lambda \leq 1$ мм. Что касается монокристаллов PbJ_2 -пиперидин, данные рентгеноструктурного анализа которых приводятся в работе [6], то они были выращены нами из силикагеля в кислой среде и получены в виде иголок длиной около 1 см с сечением не более 1.5 – 2 мм² по методике, описанной в [7, 8]. Поэтому образцы для измерений готовились путем сложения (мозаики) нескольких монокристаллов с целью получения образца с поперечным размером 8 мм. Эта процедура является достаточно трудоемкой, требующей обеспечения плотного прилегания кристаллических иголок с целью исключения искажения спектров паразитным излучением [5].

Реально при измерениях использовались пластинки PbJ_2 толщиной 0.36 мм, вырезанные перпендикулярно гексагональной оси, и мозаики PbJ_2 -пиперидин толщиной 0.13 мм. Диэлектрические свойства первых не зависели от поляризации рабочего излучения, в то время как в случае PbJ_2 -пиперидин диэлектрические параметры изменялись в зависимости от ориентации вектора E электромагнитной волны по отношению к оси иголок.

Диэлектрическая проницаемость PbJ_2 на субмиллиметровых волнах оказалась весьма значительной (рис. 1), существенно превышающей аналогичные величины для классических нелегированных полупроводниковых материалов Ge , Si , $GaAs$ [5]. Наблюдаемый в PbJ_2 рост проводимости с частотой (рис. 2) также не типичен для полупроводников. Собственная термоактивационная проводимость PbJ_2 значительно ниже наблюдаемого значения σ . Судя по всему, высокая диэлектрическая проницаемость и дисперсия проводимости связаны с интенсивной низкочастотной фонной линией, лежащей в дальней ИК области спектра. По нашим оценкам, эта мода лежит в районе 60 см⁻¹ и имеет диэлектрический вклад $\Delta\epsilon \approx 20$.

Субмиллиметровые спектры PbJ_2 -пиперидина показаны на рис. 1 и 2. Диэлектри-

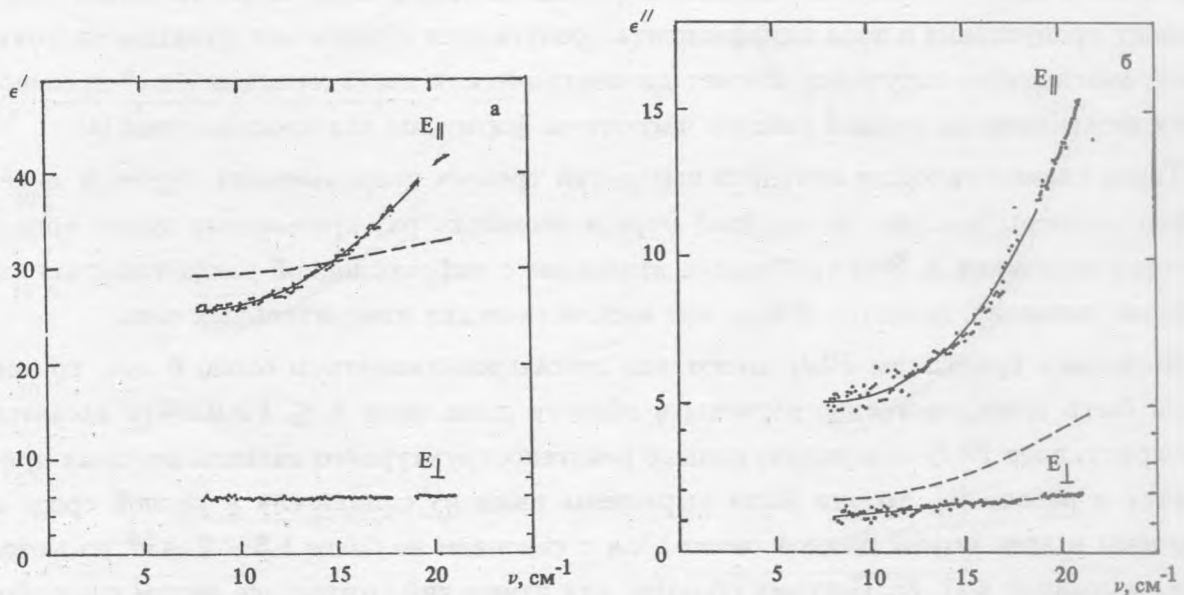


Рис. 1. Диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ (а) и $\epsilon''(\nu)$ (б) кристаллов PbJ_2 (штриховая линия) и PbJ_2 -пиперидин для двух поляризации излучения E_{\parallel} и E_{\perp} по отношению к оси иголок.

ческая проницаемость в направлении, перпендикулярном оси кристаллических иголок, очень близка к величине, полученной для PbJ_2 . Как видно из рис. 2, $\epsilon'(\nu)$ демонстрирует четко выраженную резонансную дисперсию, причем ϵ' растет с увеличением частоты. Соответствующим образом ведет себя и зависимость $\epsilon''(\nu)$. Обработка обсуждаемых спектров по модели резонансной дисперсии дает параметры этой низкочастотной моды $\nu_0 \approx 30 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\epsilon = 17.5$. Как видно по значению $\Delta\epsilon$, данная мода дает основной вклад в диэлектрическую проницаемость PbJ_2 -пиперидин в направлении, параллельном слоям.

В ортогональной поляризации (E перпендикулярно слою) диэлектрические свойства кристаллов PbJ_2 -пиперидин радикально отличаются от исходного PbJ_2 . Значение $\epsilon' = 7.6$ находится на уровне диэлектрической проницаемости неорганических диэлектриков (Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$) [5] и мало меняется с частотой. Дисперсия $\epsilon''(\nu)$ очень слабая и не свидетельствует о наличии близлежащих интенсивных фоновых мод.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. 1) Введение слоев пиперидина в PbJ_2 приводит к появлению большой диэлектрической анизотропии, вызванной понижением диэлектрической проницаемости в направлении, перпендикулярном диэлектрическим слоям. 2) В направлении, параллельном слоям, в

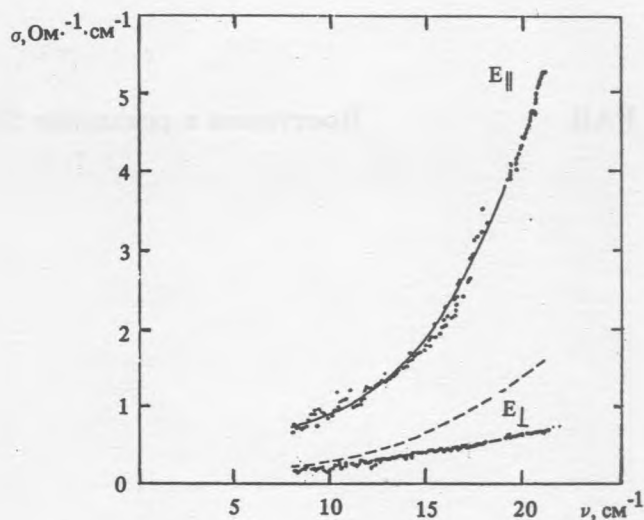


Рис. 2. Спектры проводимости $\sigma(\nu)$ кристаллов PbJ_2 (штриховая линия) и PbJ_2 -пиперидин для двух поляризаций излучения $E_{||}$ и E_{\perp} по отношению к оси изолок.

диэлектрических спектрах кристалла PbJ_2 -пиперидин присутствует интенсивная мода в районе $\nu_0 \simeq 30 \text{ см}^{-1}$. По своим признакам она напоминает сегнетоэлектрическую мягкую моду и, по-видимому, имеет смысл исследовать температурную стабильность решетки PbJ_2 -пиперидин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект "Мезодинамика".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Calabrese J. et al. J. Am. Chem. Soc, **113**, 2328 (1991).
- [2] Kozlov G. V. et al. Phys. Letters, **105**, N 6, 324 (1984).
- [3] Gonncharov Yu. G. et al. Ferroelectrics, **80**, 229 (1988).
- [4] Volkov A. A. et al. Infrared Physics, **25**, N 1, 2, 369 (1985).
- [5] Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела. Труды ИОФАН. т. 25, М., Наука, 1990.
- [6] Гридунова Г. В. и др. ДАН СССР, **278**, N 3, 656 (1984).
- [7] Генш Г. Выращивание кристаллов в гелях. Под ред. А. Шефтам. М., Мир, 1973.

[8] З и г е р Е. А. Сборник научных трудов "Рост и свойства кристаллов". 1980, N 6, с. 8, г. Харьков.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 27 октября 1993 г.

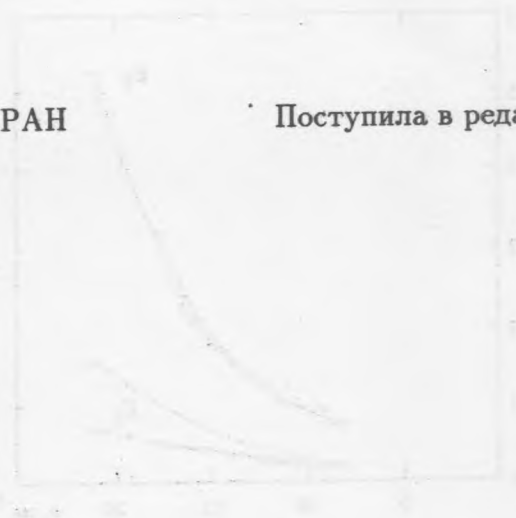


Fig. 1. Curves showing the dependence of the growth rate G on the supersaturation ΔC for different values of the parameter β . The curves are labeled 1, 2, and 3. The growth rate G increases as the supersaturation ΔC increases. The curves are shown for different values of the parameter β .

И Н Т Е Р Е С Н О

- 1. G. A. Ziger, J. Appl. Chem. Soc. 112, 238 (1961).
- 2. G. A. Ziger, J. Appl. Chem. Soc. 105, 416 (1961).
- 3. G. A. Ziger, J. Appl. Chem. Soc. 105, 421 (1961).
- 4. G. A. Ziger, J. Appl. Chem. Soc. 105, 426 (1961).

... ..