

М.М. Рудка

Національний університет “Львівська політехніка”,  
бульв. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, УкраїнаПРО ВАКАНСІЇ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ КЛАСУ  $a^{\text{II}}b^{\text{VI}}_2$ 

Вивчення реальної структури кристалів є однією з найважливіших проблем сучасної фізики твердого тіла, оскільки теорія ідеальної кристалічної ґратки не може дати задовільного пояснення ряду структурно-чутливих фізичних властивостей. Ідеальний кристал – це нескінченна впорядкована періодична структура з ізотропними властивостями. Реальні ж кристали – це кристали із порушеннями ідеальності, тобто містять різні дефекти.

До сильно дефектних та анізотропних кристалів належать кристали шаруватої структури, серед яких галогеніди кадмію  $CdX_2$  ( $X = F, Cl, Br, J$ ). Ступінь анізотропії їх фізичних властивостей зростає із збільшення розмірів галогену. Як встановлено, анізотропія зумовлена, в кінцевому випадку, залежністю величини сил зв'язку між компонентами кристалічної матриці від напрямку. Зв'язок всередині шару галогенідів кадмію  $CdX_2$  визначається іонно-ковалентними взаємодіями між іонами ( $n p_{x,y,z} X - n p_z X$ ), що лежать в різних площинах шару і ( $n p_{x,y}, X - n p_{x,y} X$ ) та ( $5s Cd - 5s Cd$ ) – зв'язками в межах однієї і тієї ж площини в шарі. Зв'язок між структурними шарами зумовлений слабкою взаємодією ( $n p_z X - n p_z X$ ) між галогенами сусідніх шарів. Оцінка величини внутрішарової взаємодії [1] вказує на домінуючий вплив ковалентного зв'язку за рахунок значної гібридизації  $Cd - Cd$  та  $X - X$  атомів. Розрахований ефективний заряд катіонів та аніонів складає [1]:

$$Cd^{+1,38}, Br^{-0,69} \text{ – для } CdBr_2; \quad Cd^{+1,30}, J^{0,65} \text{ – для } CdJ_2.$$



Отже, в даних матеріалах не можуть бути традиційні дефекти типу Шоттки, для яких кількість вакансій катіонів дорівнює кількості вакансій аніонів, оскільки при цьому порушується умова електронейтральності. В таких чистих шаруватих кристалах домінують *вакансії шару* (авт.) – асоціати з однієї катіонної і двох аніонних вакансій ( $V_a - V_c - V_a$ ), що орієнтовані перпендикулярно до шару і є своєрідним “дірками” в структурному пакеті. За участю фононів вони об'єднуються в *асоціат вакансій шару* (авт.) – 2D-розмірний дефект в межах структурного шару. В об'ємних зразках асоціація таких 2D дефектів утворює 3D – порушення кристалу – *вакансію шарів* (авт.) (див. мікрофотографію поверхні кристалу  $CdJ_2$ ).

Порушення типу дефектів Френкеля в шаруватих галогенідах кадмію мають місце при зміщенні катіона (кадмію) у сусідню незаповнену октаедричну пустоту. Оскільки поруч є два види порожнин – міжвузля в структурному шарі та міжвузля у Ван-дер-ваальсовій щілині, то зміщення катіона зумовлює генерацію двох типів по-різному структурно орієнтованих в кристалічній матриці асоційованих френкелівських пар власних дефектів. Одні з цих пар-диполів орієнтовані своєю віссю вздовж структурного шару, а інші – перпендикулярно до шару. Зміщення катіона відносно свого вузла на значні відстані стимулює генерацію вакансій шару ( $V_X - V_{Cd} - V_X$ ), вивільнення галогену, накопичення атомарного кадмію в ґратці.

Узагальнюючи, можна стверджувати, що в кристалах дефекти вакансійного типу – це переважно відсутність кристалічної “молекули” – елементу кристалічної ґратки.

I. Morioka I., Nakagawa I. *Far-i.r. reflection spectra and lattice vibrations of cadmium chloride, bromide and iodide crystals/Spectrochimica Acta.* – 1978. – Vol. 34A, №1. – P. 5 – 8.