

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКАГЕНИДОВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Ковальский Н. И., Шейко Е. А.

Боднарь И. В. – д-р хим. наук, профессор

Изучены колебательные спектры сложных халькагенидов. Представлены методы изучения халькагенидов.

Изучение колебательных спектров сложных полупроводниковых халькогенидов в далекой ИК-области дает информацию не только об оптических модах, но и позволяет решать проблемы структуры и динамической теории кристаллической решетки. Колебательные дисперсионные кривые позволяют рассчитывать значения плотности состояний, из которых можно определить полный набор термодинамических функций кристалла.

Спектры ИК-отражения халькогенидов $Feln_2S_4$ и $Feln_2Se_4$ измерены на Фурье-спектрометре $FIR-30$ в области частот $50-500 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре с разрешением $2-4 \text{ см}^{-1}$ [1].

Для измерения ИК-спектров отражения из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, после чего их шлифовали и полировали, а затем для снятия механических напряжений, подвергали травлению.

ИК-спектры отражения снимали при почти нормальном падении света на поверхность монокристалла. Вначале измеряли интенсивность отраженного луча от эталонного зеркала I_m , а затем от исследуемого образца I_r . Спектральную зависимость коэффициента отражения определяли по формуле [2]:

$$R = \frac{R_s I_r}{I_m},$$

где R_s – коэффициент отражения от эталонного зеркала, который принимается равным $\sim 97\%$.

Снятые ИК-спектры отражения обрабатывали методом последовательного дисперсионного анализа Крамерса–Кронига (ДА–К–К). В методе ДА–К–К анализ К–К применяется не к самой функции $R(\omega)$, а к функции, значения которой за пределами экспериментального интервала близки к нулю. Такая функция получается после обработки спектров отражения методом ДА, в котором для диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ используется выражение [2]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \prod_n (\omega_{LO,n}^2 - \omega^2 + i g_{LO,n})}{\omega_{TO,n}^2 - \omega^2 + i g_{TO,n}},$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω_{LO} , ω_{TO} – частоты продольных и поперечных фононов; ω – частота фононов; $g_{LO,n}$, $g_{TO,n}$ – коэффициенты затухания.

Первоначально оценки параметров TO - и LO -мод были сделаны по спектрам отражения. Частоты колебательных мод определяли по точкам перегибов на склонах максимумов, а фактор затухания – по полуширине линий. Затем эти параметры автоматически варьировались в программе ДА–К–К анализа на ЭВМ до наилучшего соответствия расчетного и экспериментального значений спектров отражения.

С помощью этого метода из спектров отражения были определены значения частот продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} фононов, коэффициенты затухания g_n , а также высокочастотная ε_∞ диэлектрическая проницаемость.

Силу осциллятора S_n рассчитывали из выражения [2]:

$$S_n = \frac{\varepsilon_\infty (\omega_{LO,n}^2 - 1)}{4\pi \omega_{LO,n}^2}$$

Значения высокочастотной ε_∞ и статической ε_0 диэлектрических проницаемостей связаны между собой соотношением [2]:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_n \frac{4\pi}{n}$$

Для выявления колебательных мод, которые вносят основной вклад в диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ , использовали соотношение Лиддена–Сакса–Теллера [2]:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{i=1}^i \left(\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \right)$$

Используя результаты расчетов ИК-отражения, определены эффективные заряды, характеризующие диэлектрические свойства тройных халькогенидов $FeIn_2S_4$ и $FeIn_2Se_4$.

Эффективные ионные заряды вычислены, используя соотношение [2]:

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{\chi + \chi}$$

$$\chi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

где χ – эффективный ионный заряд.

Согласно динамической теории кристаллических решеток, расщепление между LO - и TO -частотами дипольно-активных колебаний решетки в кристаллах полярных полупроводников определяется вкладом дальнедействующих дипольных сил (внутреннего поля) и выражается через высокочастотную (электронную) диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ и макроскопический заряд Борна.

Фононный спектр является фундаментальной характеристикой кристалла, которая определяет термодинамические свойства материала, кинетические свойства носителей заряда и оптические свойства в инфракрасной (ИК) области [3].

Колебательные спектры $FeIn_2S_4$. Тройной халькогенид $FeIn_2S_4$ кристаллизуется в структуре шпинели, относящейся к пространственной группе $Fd3m$. В указанном халькогениде в тетраэдрической подрешетке располагаются атомы In^{3+} и атомы Fe^{2+} , которые статистически распределяются в пустотах. В этом кристалле соотношение Fe^{2+} и In^{3+} равно 1:1. Примитивная ячейка структуры шпинели содержит 14 атомов. Атомы железа имеют тетраэдрическую координацию симметрии T_d , окружены четырьмя атомами серы. Атомы индия, в свою очередь, находятся в тетраэдрах и октаэдрах. В октаэдрах они имеют симметрию D_{3d} и окружены шестью атомами серы. Атомы серы плотно упакованы и образуют связи симметрии C_{3v} . Общее число колебательных мод в центре зоны Бриллюэна для кристаллической решетки шпинели равно 42.

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2U} + 2E_U + 5F_{1U} + 2F_{2U}$$

В соответствии с правилами отбора ИК-активными являются моды симметрии F_{1U} и проявляются в спектрах отражения и пропускания. Из пяти ИК-активных мод F_{1U} четыре моды оптические и одна мода акустическая. В спектрах KPC -активными являются моды симметрии A_{1g} , E_g и F_{2g} . Колебательные моды $2A_{2U}$, $2E_U$, F_{1g} и $2F_{2U}$ являются неактивными как в ИК- так и KPC -спектрах [3].

Список использованных источников:

1. Torres T. *Magnetic and structural characterization of the semiconductor $FeIn_2Se_4$* / T. Torres, V. Sagredo, L. M. De Chalraud, G. Attolini, F. Bolzoni // *Physica B*. 2006. – V. 384, No 1–2. – P. 100–1002.
2. Боднарь И. В. Четверные твердые растворы $(FeIn_2S_4)_x(MnIn_2S_4)_{1-x}$ / И. В. Боднарь, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Д. В. Ложкин // ФТП. – 2011. – Т. 45, No 7. – С. 934-946.
3. Нифтиев Н. Н. Оптические свойства монокристаллов $MnGa_2S_4$ / Н. Н. Нифтиев, О. Б. Тагиев, А. Г. Рустамов // ФТП. – 1990. – Т. 24, No 5. – С. 742–754.