

## 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  $FeIn_2S_4$  и  $FeIn_2Se_4$  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  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\omega_{LO}$ ,  $\omega_{TO}$  – частоты продольных и поперечных фононов;  $\omega$  – 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  $\omega_{LO}$  и поперечных  $\omega_{TO}$  фононов, коэффициенты затухания  $g_n$ , а также высокочастотная  $\varepsilon_\infty$  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  $\varepsilon_\infty$  и статической  $\varepsilon_0$  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  $\epsilon_\infty$ , 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  $\chi$  – 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  $\epsilon_\infty$  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.