

Влияние давления на спектры комбинационного рассеяния света в монокристалле SnS₂

© А.Н. Утюж, Ю.А. Тимофеев, Г.Н. Степанов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: anatu@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2009 г.)

Проведено исследование политипа *2H* слоистого кристалла SnS₂ методом комбинационного рассеяния света при давлении до 5 GPa в камере с алмазными наковальнями. При увеличении давления рамановская частота внутрислойной моды растет линейно с барическими коэффициентами 5.2 см⁻¹/GPa при $P < 3$ GPa и 3.4 см⁻¹/GPa при $P > 3$ GPa. Обнаруженное изменение барического коэффициента для рамановского спектра и литературные данные для рентгеновских измерений сжимаемости *2H*-SnS₂ до 10 GPa позволяют сделать заключение о перестройке структуры кристалла в районе 3 GPa.

1. Введение

Большой интерес к слоистым структурам объясняется выраженной анизотропией сил связи и соответственно сильной анизотропией всех физических свойств, которая снижается при высоких давлениях. SnS₂, также известный как минерал берндтит, это слоистый полупроводник со структурой CdI₂. Монокристаллы различных политипов SnS₂ получают при различной укладке трехслойных сэндвичей, состоящих из слоев атомов олова, заключенных между двумя плотноупакованными слоями атомов серы. Атомы олова располагаются в октаэдрических пустотах между атомами серы. Атомы внутри сэндвича связаны сильной ковалентной связью с ионным вкладом, сэндвичи друг с другом — слабой ван-дер-ваальсовской связью. Известные политипы SnS₂ — *2H*, *4H*, *18R* различаются порядком укладки этих сэндвичей друг на друга нормально к оси *c*. Простейшая структура *2H*-SnS₂ имеет порядок укладки $[A\gamma B, A\gamma B \dots]$, где γ означает слой атомов металла, а *A* и *B* — слои серы. В этом случае на элементарную ячейку приходится один слой и одна молекула SnS₂. *2H*-SnS₂ имеет гексагональную элементарную ячейку с постоянными решетки $a = 3.647 \text{ \AA}$, $c = 5.899 \text{ \AA}$ и пространственную группу $D_{3d}^3(P\bar{3}m1)$ [1]. У структуры *4H* порядок укладки $[(A\gamma B), (C\alpha B)]_n$, где латинские буквы обозначают трансляционно-неэквивалентные слои атомов серы, греческие — слои атомов олова. В элементарную ячейку политипа *4H* входят два трансляционно-неэквивалентных сэндвича; постоянная решетки *a* такая же, как у политипа *2H*, а постоянная *c* приблизительно вдвое больше, чем у *2H*.

Оптические исследования монокристаллов SnS₂ включают спектры поглощения, отражения и люминесценции [1–4]. Как инфракрасная, так и рамановская спектроскопия были использованы для изучения динамики решетки монокристаллов SnS₂ [5–9] и нанокристаллов SnS₂ [10].

При исследованиях под давлением определены зависимости края поглощения политипов *2H*-SnS₂ и *4H*-SnS₂

до 0.5 GPa (газовое давление) [2], сжимаемости методом рентгеновской дифракции на монокристалле *2H*-SnS₂ до 3.0 GPa [11] и на порошке *2H*-SnS₂ до 10 GPa [12], а также измерены спектры КРС на политипах *4H*-SnS₂ и *18R*-SnS₂ до 3.0 GPa [13,14].

В настоящей работе мы представляем первое исследование влияния давления на спектр КРС монокристалла *2H*-SnS₂.

2. Структура кристалла и фононный спектр

Одиночный сильно связанный слой в SnS₂ представляет собой S–Sn–S-сэндвич, в котором атомы олова имеют октаэдрическую координацию с шестью ближайшими атомами серы. В кристалле *2H*-SnS₂ элементарная ячейка имеет базис из трех атомов, что приводит к фононному спектру, состоящему из 9 ветвей. Это три дважды вырожденные *E*-моды, в которых атомы движутся параллельно плоскости слоя, и три невырожденные *A*-моды, в которых атомы смещаются перпендикулярно этому слою. Распределение фононов по типам симметрии точечной группы $D_{3d}(\bar{3}m1)$ дает в центре зоны Бриллюэна 9 нормальных мод колебаний

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u. \quad (1)$$

Шесть оптических мод делятся на три рамановски активные моды, принадлежащие к A_{1g} и E_g , и три активные при инфракрасном поглощении, относящиеся к A_{2u} и E_u [6,8]. Моды, активные при инфракрасном поглощении, и рамановски активные моды являются взаимоисключающими вследствие наличия центра инверсии. Три акустические моды принадлежат к A_{2u} и E_u .

В спектрах КРС *2H*-SnS₂ наблюдаются две линии первого порядка. Линия 315 см⁻¹ обусловлена модой A_{1g} , а линия 205 см⁻¹ — двукратно вырожденным колебанием E_g , что соответствует предсказаниям теории групп [6,7].

Таблица 1. Частоты наиболее сильной рамановской моды различных политипов SnS₂ при нормальных условиях

Политип SnS ₂	Пространственная группа	Симметрия моды	Частота моды, см ⁻¹	T, К	Литература
2H	$D_{3d}^3(P\bar{3}m1)$	A _{1g}	315.3	295	Настоящая работа
			315.0	295	
			314.8	295	
			313.5	295	
4H	$C_{6v}^4(P6_3mc)$	A ₁ ¹	314.4	295	[7]
			314	Комнатная	[14]
18R	$D_{3d}^3(P\bar{3}m1)$	A _{1g}	314	Комнатная	[14]

3. Образцы и методика эксперимента

Для получения монокристаллов SnS₂ стехиометрическую смесь олова (чистота 0.9999) и серы (чистота чда) в количестве 50 mg помещали в кварцевую ампулу с внутренним диаметром 4 mm и наружным диаметром 6 mm. Ампулу откачивали форвакуумным насосом и заполняли гелием под давлением 3 kPa. Длина ампулы после запаивания составляла около 100 mm. Ампулу помещали в муфельную печь почти горизонтально, с небольшим наклоном. В центральной части печи температура составляла 500°C, в этой области располагался нижний конец ампулы. Верхний конец ампулы находился при температуре около 350°C. Ампулу выдерживали в печи в течение одного месяца. Затем ее извлекали из печи и осторожно раздавливали. В средней части ампулы под микроскопом можно было обнаружить монокристаллы SnS₂. Кристаллы прозрачны и при большой толщине имеют золотисто-коричневый цвет из-за сильного края поглощения в ультрафиолетовом диапазоне [1,4]. Для измерений рассеяния КРС были отобраны прозрачные пластинки размером около 50 × 50 × 10 μm. На основании сопоставления наблюдаемых при нормальных условиях значений частоты линии КРС $\nu_0 = 315.3 \text{ cm}^{-1}$ с литературными данными [6,7,14] (табл. 1) настоящие кристаллы были определены как политип 2H-SnS₂.

Давление создавали в камере с алмазными наковальнями, рабочая площадка которых имела диаметр 0.6 mm. Прокладка из стали Т301 имела отверстие диаметром 200 μm, где был размещен образец с размерами порядка 60 × 50 × 10 μm и кристалл рубина для определения давления по смещению линий люминесценции рубина [15]. Камера была заправлена полиэтилсилоксановой жидкостью ПЭС5 в качестве среды, передающей давление. Для возбуждения КРС-спектров использовали аргоновый лазер с $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$. Мощность излучения на образце не превышала 5 mW. При мощности, большей 15 mW, происходит разрушение образца. Спектры регистрировали, используя монохроматор Jobin-Yvon THR-1000, оснащенный двумя голографическими фильтрами (notch-filters) для подавления рассеянного света на частоте лазерной линии, и полупроводниковой светочувствительной матрицей (CCD-детектором), охлаждаемой жидким азотом. Измерения проводились при

комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Давление определяли с использованием шкалы на основе люминесценции рубина, учитывая поправки на изменение температуры, при которой проводятся измерения [16,17]. Измерения КРС-спектров образцов и положения линии люминесценции рубина проводили не ранее, чем через сутки после изменения давления в камере, для релаксации напряжений в ячейке высокого давления.

4. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр, полученный при нормальных условиях. Наблюдается сильная линия спектра 2H-SnS₂ с частотой $\nu = 315.3 \text{ cm}^{-1}$. Положение этой единственной линии спектра КРС согласуется с литературными данными [6,7,14] для политипа 2H-SnS₂. Линия, соответствующая $\nu = 0 \text{ cm}^{-1}$, — это линия возбуждения аргонового лазера, подавленная двумя notch-фильтрами, а подъем спектра около 100 cm⁻¹ определяется положением края обрезания notch-фильтра, подавляющего

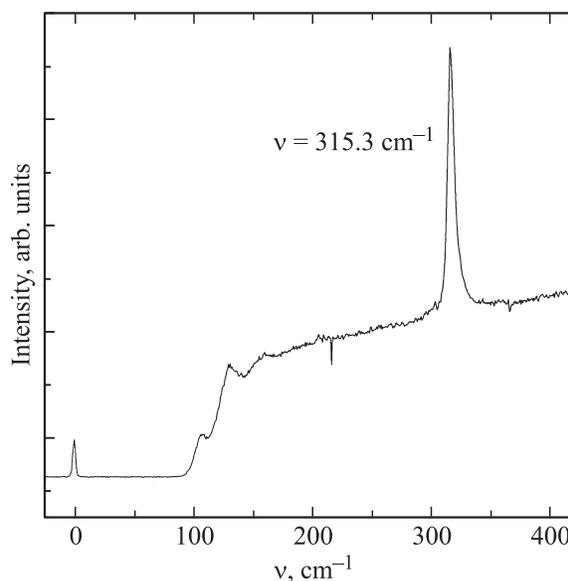
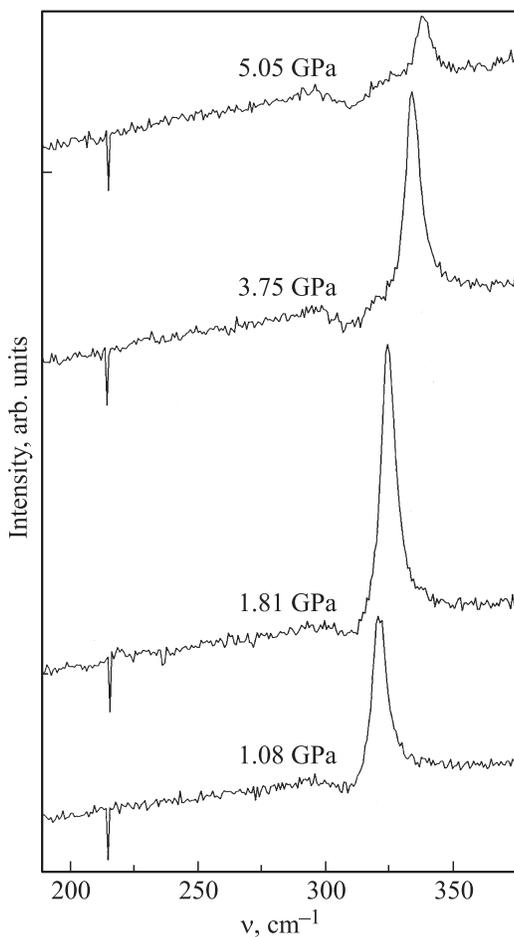
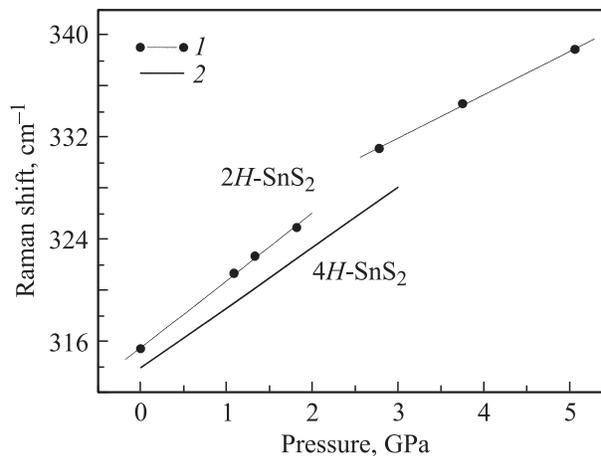
**Рис. 1.** Спектр КРС образца 2H-SnS₂ при нормальных условиях.

Таблица 2. Зависимости от давления частот рамановских линий в различных поли типах SnS₂, измеренные при комнатной температуре в камерах с алмазными наковальнями

Поли тип	ν_0 , cm ⁻¹	dv/dP , cm ⁻¹ /GPa	P_{\max} , GPa	Параметр Грюнайзена	Фононная мода	Литература
2H-SnS ₂	315.3	5.2($P < 3$ GPa) 3.4($P > 3$ GPa)	5.1	0.358	Внутрислоевая	Настоящая работа
4H-SnS ₂	27.3 314	3.8 4.7	3	3.0 0.32	Межслоевая Внутрислоевая	[14]
18R-SnS ₂	23.6 314	3.4 4.6	3	3.1 0.31	Межслоевая Внутрислоевая	[14]

люминесцентный фон, в основном обусловленный средой ПЭС5.

Результаты исследования влияния давления на КРС-спектр 2H-SnS₂ приведены на рис. 2, 3 и в табл. 2. На рис. 2 представлены КРС-спектры, полученные при высоких давлениях. Не было обнаружено никаких качественных изменений, мы наблюдали единственную линию в спектре КРС. Острая линия поглощения около 216.3 cm⁻¹ на рис. 1 и 2 практически не смещается по частоте под давлением. Широкая полоса поглощения

**Рис. 2.** Спектры КРС образца 2H-SnS₂ при высоких давлениях.**Рис. 3.** Изменение частоты линии КРС для образцов SnS₂ при увеличении давления. 1 — 2H-SnS₂, настоящая работа; 2 — 4H-SnS₂.

слева от линии SnS₂ под давлением практически не смещается, она отсутствует на спектрах, измеренных при нормальных условиях (рис. 1). Обе эти особенности мы относим к аппаратным эффектам.

На рис. 3 представлена зависимость от давления частоты наблюдаемой внутрислоевой моды КРС SnS₂. Размер точек на графике приблизительно соответствует погрешности определения частоты линии, которая составляет ± 0.5 cm⁻¹. Рамановская частота ν для всех поли типов SnS₂ растет линейно с барическим коэффициентом $A = dv/dP$

$$\nu = \nu_0 + AP, \quad (2)$$

где $\nu_0 = \nu(P = 0)$. Барический коэффициент для образцов 2H-SnS₂, исследованных в настоящей работе, существенно изменяется в районе 3 GPa от $A = 5.2$ cm⁻¹/GPa при $P < 3.0$ GPa до $A = 3.4$ cm⁻¹/GPa при $P > 3$ GPa. Для поли типов 4H-SnS₂ и 18R-SnS₂ имеются литературные данные для зависимости от давления частоты внутрислоевой моды КРС, измеренные в камере с алмазными наковальнями до 3 GPa [13,14]. Все экспериментальные точки $\nu(P)$, представленные на рисунке работы [13], хорошо аппроксимируются линейными зависимостями.

Барические коэффициенты для этих измерений приведены в работе [14] (табл. 2). Полученный в настоящей работе барический коэффициент для политипа $2H\text{-SnS}_2$ — $dv/dP = 5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ при $P < 3 \text{ GPa}$ заметно выше, чем у других политипов. Наблюдается монотонное снижение барического коэффициента при переходе от $2H\text{-SnS}_2$ к более сложным политипам SnS_2 (табл. 2).

Зависимость от давления частоты фоновых мод обычно представляется с помощью параметра Грюнайзена, который определяется как

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} = \frac{1}{\beta} \frac{d \ln \nu_i}{dP}, \quad (3)$$

где ν_i — частота i -й фоновой моды, V — объем, β — объемная сжимаемость, а P — давление. Для расчета параметра Грюнайзена наблюдаемой моды при $P = 0$ мы использовали значение объемной сжимаемости $2H\text{-SnS}_2$, полученное методом дифракции рентгеновских лучей на монокристалле при давлениях до 3.0 GPa , $\beta = 4.7 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ [11]. Полученное значение параметра Грюнайзена $\gamma = 0.358$ хорошо согласуется с данными для внутрислоевых фоновых мод других политипов SnS_2 (табл. 2).

Ранее мы наблюдали аналогичные резкие изменения барических коэффициентов линейных зависимостей $\nu(P)$ для решеточных мод нафталина при фазовых переходах под давлением в окрестности $3.0 \pm 0.3 \text{ GPa}$ и $8.0 \pm 0.5 \text{ GPa}$ [18]. Изменение спектров КРС является чувствительным признаком фазовых переходов; так, переходы второго рода (или слабого первого рода) в бензоле и нафталине, едва различимые методами смещения поршня и рентгеновской дифракции, хорошо регистрируются по изменению спектров КРС [18,19].

Имеются литературные данные для рентгеновских измерений сжимаемости монокристалла $2H\text{-SnS}_2$ при 1.2 , 2.0 и 3.0 GPa [11] и измерения сжимаемости на порошке $2H\text{-SnS}_2$ до 10 GPa [12]. В работе [12] на графиках, представляющих зависимости от давления параметров a/a_0 , c/c_0 , V/V_0 , заметны особенности в районе 3.0 GPa (рис. 2–4 этой работы), которые так же, как и обнаруженное нами изменение dv/dP для спектра КРС, могут указывать на изменения структуры политипа $2H\text{-SnS}_2$ в районе 3.0 GPa . В работе [12] механизм сжатия SnS_2 при $P > 3 \text{ GPa}$ описывается как сильное уменьшение расстояния между атомами серы S–S соседних слоев, сопровождающееся небольшим возрастанием толщины слоя и длины внутрислоевой связи S–S.

Монокристалл CdI_2 (политип $4H$) исследован методом КРС в камере с алмазными наковальнями в среде силиконового масла до 9 GPa при комнатной температуре [14]. В этой работе не обнаружено особенностей на зависимостях $\nu(P)$ для внутрислоевых (A_1 и E_2) и межслоевой (RL)-мод. Монокристалл TiS_2 , также имеющий структуру CdI_2 , исследован методом рентгеновской дифракции в камере с алмазными наковальнями (среда этанол–метанол) [20]. В нем при $P > 4 \text{ GPa}$ происходит изоструктурный фазовый переход полупроводник–полуметалл, и сильное межслоевое сжатие также сопровождается небольшим увеличением толщины слоя [20].

5. Заключение

Проведено исследование политипа $2H$ слоистого кристалла SnS_2 методом комбинационного рассеяния света при давлении до 5 GPa в камере с алмазными наковальнями. Спектр КРС не претерпевает качественного изменения в исследованном диапазоне давлений.

При увеличении давления рамановская частота внутрислоевой моды растет линейно с барическими коэффициентами $5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ при $P < 3 \text{ GPa}$ и $3.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ при $P > 3 \text{ GPa}$. Полученный в настоящей работе барический коэффициент для политипа $2H\text{-SnS}_2$ — $dv/dP = 5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ при $P < 3 \text{ GPa}$ выше, чем у других политипов. Наблюдается монотонное снижение барического коэффициента при переходе от $2H\text{-SnS}_2$ к более сложным политипам $4H\text{-SnS}_2$ и $18R\text{-SnS}_2$.

Обнаруженное изменение барического коэффициента для рамановского спектра и литературные данные для рентгеновских измерений сжимаемости $2H\text{-SnS}_2$ до 10 GPa позволяют сделать заключение о перестройке структуры кристалла в районе 3 GPa .

Список литературы

- [1] T. Shibata, N. Kambe, Y. Muranishi, T. Miura, T. Kishi. J. Phys. D: Appl. Phys. **23**, 719 (1990).
- [2] M.J. Powell. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 2967 (1977).
- [3] H. Nozaki, I. Imai. Physica **105B**, 74 (1981).
- [4] S. Mandalidis, J.A. Kalomiros, K. Kambas, A.N. Anagnostopoulos. J. Mater. Sci. **31**, 5975 (1996).
- [5] D.G. Mead, J.C. Irwin. Solid State Commun. **20**, 885 (1976).
- [6] A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 1321 (1977).
- [7] И.С. Горбань, В.А. Губанов, В.Ф. Орленко. ФТТ **23**, 525 (1981).
- [8] G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen, W.Y. Liang, R.M. White, R.M. Martin. Phys. Rev. B **14**, 1663 (1976).
- [9] A. Cingolani, M. Lugara, G. Scamarcio. Nuovo Cimento **10**, 519 (1988).
- [10] C. Wang, K. Tang, Q. Yang, Y. Qian. Chem. Phys. Lett. **357**, 371 (2002).
- [11] R.M. Hazen, L.W. Finger. Phys. Rev. B **14**, 289 (1976).
- [12] K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler, W. Depmeier. Phys. Status Solidi B **223**, 435 (2001).
- [13] S. Nakashima, H. Katahama, A. Mitsuishi. Physica **105B**, 343 (1981).
- [14] H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi. J. Phys. Chem. Solids **44**, 1081 (1983).
- [15] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman. J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
- [16] W.L. Vos, J.A. Schouten. J. Appl. Phys. **69**, 6744 (1991).
- [17] А.Н. Утюж, Ю.А. Тимофеев, А.В. Рахманина. ЖЭТФ **131**, 634 (2007).
- [18] A.N. Utjuzh, V.V. Struzhkin. Rev. High Pressure Sci. Technol. **7**, 742 (1998).
- [19] M.M. Thiery, J.M. Leger. J. Chem. Phys. **89**, 4255 (1988).
- [20] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.J. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **57**, 5106 (1998).