

Оптические фононы в кристаллах PbGa_2S_4

© В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Сусликов

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

E-mail: vostef@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 12 мая 2006 г.)

Исследуется комбинационное рассеяние света в кристалле PbGa_2S_4 . Методом фактор-группового анализа впервые выполнен расчет фононного спектра указанного кристалла. Определены количество мод, активных в спектрах КР, их симметрия и правила отбора. Проведено отождествление наблюдаемых в спектрах КР мод с колебаниями атомов, которые составляют кристалл.

PACS: 78.30.-j, 78.30.Hv, 63.20.Dj

Кристаллы тиогалата свинца PbGa_2S_4 относятся к широкому классу тройных халькогенидных соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (где A^{II} — Mn, Pb; B^{III} — Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te). Отдельные представители данной группы соединений, в частности CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , HgGa_2S_4 , достаточно хорошо изучены [1,2]. В то же время физические свойства соединения PbGa_2S_4 за исключением отдельных работ [3,4] практически не исследованы. Исходя из общности химической формулы, а также эффективного использования кристаллов указанной выше группы соединений в различных устройствах нелинейной оптики и оптических фильтрах, следует ожидать, что кристаллы PbGa_2S_4 представляют интерес для прикладных целей. В настоящей работе методом комбинационного рассеяния света исследуется фононный спектр кристалла PbGa_2S_4 .

Помимо независимой идентификации структуры исследованных соединений данный метод позволяет получить ценную информацию о характере взаимодействия атомов, которые составляют кристалл, и природе химической связи между ними.

Исследования проводились при температуре 300 К в поляризованном свете. Монокристаллы PbGa_2S_4 были получены методом Бриджмена. Скорость перемещения фронта кристаллизации составила 0.1–0.3 мм/ч, градиент температуры в зоне кристаллизации 2–4 К/мм. Отжиг проводился при температуре 473 К в течение 3 суток, а охлаждение до комнатной температуры — со скоростью 30 К/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы PbGa_2S_4 хорошего оптического качества длиной 25–55 мм и диаметром 15–22 мм.

Для монокристаллов данных соединений отсутствует расчет фононного спектра. Поэтому первоначально методом фактор-группового анализа [5,6] был проведен расчет колебательного спектра исследованных кристаллов. Базовые исходные данные для проведения расчетов указанным методом основаны на информации о симметрии кристаллической решетки исследуемого соединения. В литературе имеются противоречивые сведения о структуре кристалла PbGa_2S_4 . Так, в ранних работах [7,8] было установлено, что симметрия кристалла PbGa_2S_4 описывается пространственной группой $Bm\bar{m}$.

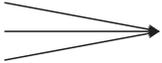
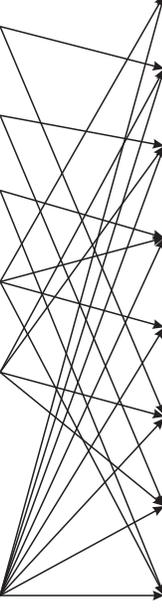
Однако в настоящее время наиболее точными и достоверными считаются результаты [9,10], согласно которым кристаллическая структура PbGa_2S_4 описывается пространственной группой $Fddd$. Проведенные нами рентгеноструктурные исследования на порошках PbGa_2S_4 (дифрактометр ДРОН-4-07, фильтрованное излучение $\text{CuK}\alpha$, диапазон углов 2θ — 10–120°, $R_{\text{Bragg}} = 8.6\%$) подтверждают принадлежность кристаллической структуры PbGa_2S_4 к структурному типу $Fddd$. Таким образом, соединение PbGa_2S_4 кристаллизуется в ромбической структуре (пространственная группа $Fddd$ — D_{2h}^{24}) и содержит 32 формульные единицы в элементарной ячейке. Атомы в кристаллической решетке занимают следующие позиции: 8Pb^1 в позиции (a): (1/8; 1/8; 1/8), 8Pb^2 в позиции (b): (1/8; 1/8; 5/8), 16Pb^3 в позиции (e): (0.8724(5); 1/8; 1/8), 32Ga^1 в позиции (h): (0.0003(1); 0.8042(1); 0.1638(1)), 32Ga^2 в позиции (h): (0.0009(1); 0.2383(1); 0.3743(1)), 32S^1 в позиции (h): (0.1649(2); 0.2474(4); 0.0052(4)), 32S^2 в позиции (h): (0.1643(2); 0.5023(2); 0.2474(4)), 32S^3 в позиции (h): (0.9975(2); 0.3438(2); 0.0008(3)), 32S^4 в позиции (h): (0.0008(2); 0.4184(2); 0.2663(3)).

Параметры решетки — $a = 20.72 \text{ \AA}$, $b = 20.30 \text{ \AA}$, $c = 12.12 \text{ \AA}$. Поскольку решетка Браве — гранецентрированная, примитивная ячейка содержит 56 атомов. Пространственная группа D_{2h}^{24} характеризуется следующим набором возможных атомных позиций: $2D_2(2)$; $2C_i(4)$; $3C_2(4)$; $C_1(8)$. Из результатов упомянутого выше рентгеноструктурного анализа следует, что атомы Pb занимают позиции, симметрия которых описывается точечной группой D_2 , атомы Ga занимают позиции с симметрией C_2 и C_1 , а атомы S — позиции с симметрией C_1 . С учетом этих данных фактор-групповой анализ колебательного спектра кристалла PbGa_2S_4 приводит к результатам, которые представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что колебания решетки исследованных кристаллов распределяются по неприводимым представлениям фактор-группы D_{2h} кристалла в центре зоны Бриллюэна следующим образом:

$$\Gamma = 19A_g(xx, yy, zz) + 22B_{1g}(xy) + 22B_{2g}(xz) + 21B_{3g}(yz) + 19A_u + 21B_{1u} + 21B_{2u} + 20B_{3u}.$$

Таблица 1. Фактор-групповой анализ колебаний решетки кристалла PbGa₂S₄

Количество и тип атомов	Тип позиционной симметрии, содержащей трансляцию D_2 C_2^x C_1	Корреляция 	Фактор-группа D_{2h}	Количество колебаний	Симметрия	Активность
4Pb ¹ , 4Pb ²	B_1		A_g	19	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	КР
	B_2		B_{1g}	22	α_{xy}	КР
	B_3		B_{2g}	22	α_{xz}	КР
8Pb ³	A		B_{3g}	21	α_{yz}	КР
	B		A_u	19		
			B_{1u}	21	μ_z	ИК
			B_{2u}	21	μ_y	ИК
16Ga ¹ , 16Ga ² 8S ¹ , 8S ² , 8S ³ 8S ⁴	A		B_{3u}	20	μ_x	ИК

Акустические моды имеют симметрию $\Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$, поэтому

$$\Gamma_0(k=0) = 19A_g + 22B_{1g} + 22B_{2g} + 21B_{3g}.$$

Из-за наличия в данных кристаллах центра симметрии действует правило запрета, и в спектрах комбинационного рассеяния света активны только 84 колебательные моды: по девятнадцать мод симметрии A_{1g} , двадцать две моды симметрии моды B_{1g} и B_{2g} , двадцать одна мода симметрии B_{3g} .

Экспериментальные исследования спектров КРС проводились на КР-спектрофотометре ДФС-24. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-79. Полученные данные обрабатывались с помощью компьютерной техники.

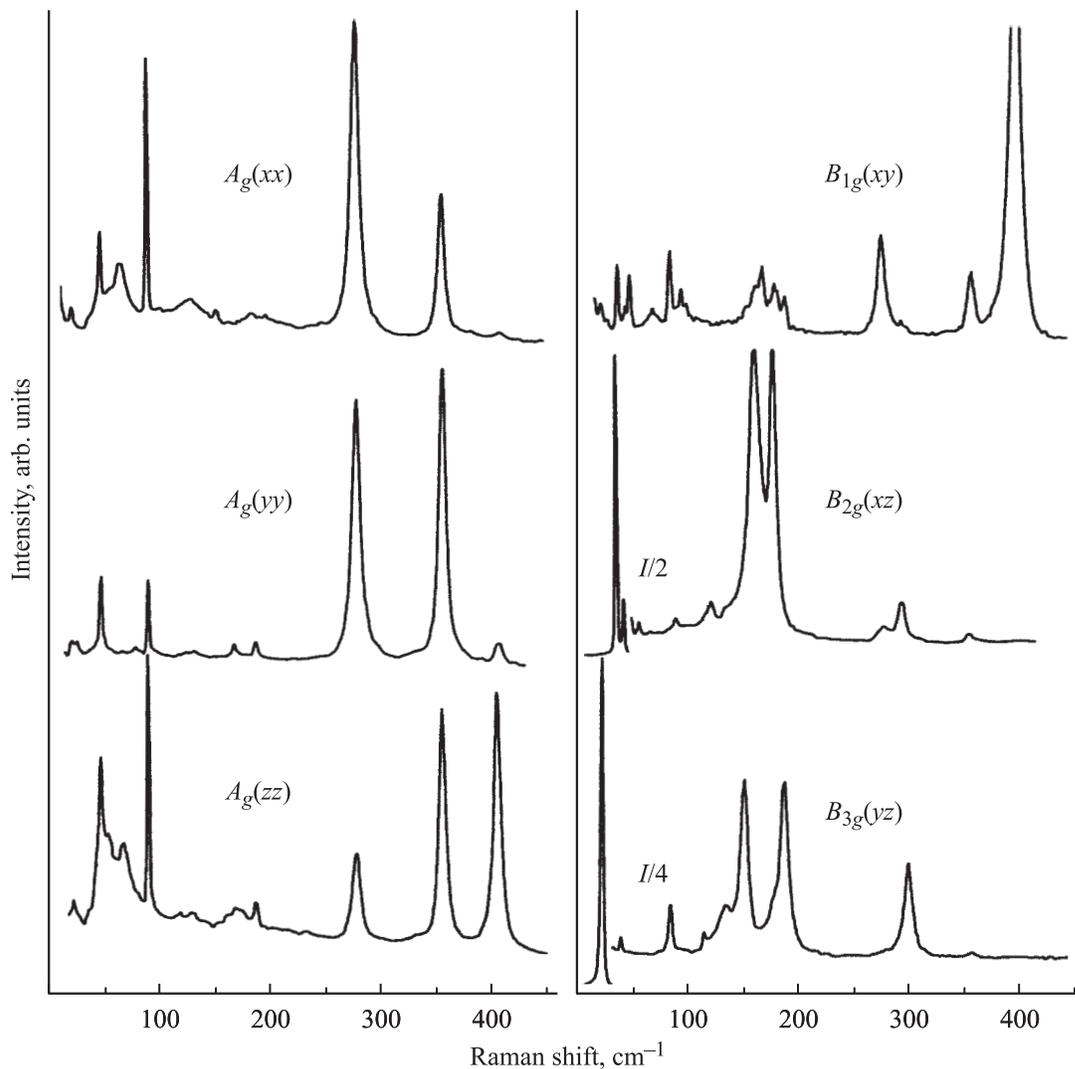
Возбуждение спектров КРС осуществлялось гелий-неоновым лазером ЛГН 215 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$, $W = 50 \text{ W}$), который работал в одномодовом режиме. Использовалась 90° геометрия рассеивания, которая обеспечивает максимальный сбор рассеянного света. Такая геометрия эксперимента позволяет наилучшим образом избавиться от паразитного тиндалевского и релеевского рассеяния. Поляризация рассеянного излучения задавалась поляризационной призмой Томсона. Спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} . Относительная погрешность измерения интенсивностей в максимумах линий, а также

искривление полуширины их контуров по отношению к истинной полуширине спектральных линий составляет не более 1%. Для измерений использовались монокристаллы хорошего оптического качества, ориентированные по плоскостям (100), (010), (001).

На рисунке представлены полученные спектры КРС кристалла PbGa₂S₄, а в табл. 2 — частоты всех наблюдаемых мод и их симметрия. Ввиду сложности полученных спектров КР кристалла PbGa₂S₄ интерпретация их весьма затруднена.

Несовпадение количества линий, рассчитанных теоретически (84) и полученных экспериментально (56), указывает на сложный неэлементарный характер некоторых линий. Линии расположены настолько близко, что при комнатной температуре они не разрешаются. Для интерпретации полученных результатов необходимо провести анализ структурного упорядочения атомов, составляющих кристаллическую решетку PbGa₂S₄.

Вследствие большого количества атомов в элементарной ячейке данных кристаллов (224 атома) анализ структуры целесообразно проводить в проекциях на плоскости ab, bc, ac , где a, b, c — параметры элементарной ячейки в направлениях x, y, z в прямоугольной системе координат. В структуре PbGa₂S₄ можно выделить две группы тетраэдров: GaS₄ и SGa₂Pb₂. Причем атомы Ga

Спектры КР кристалла PbGa_2S_4 .

и S являются общими для этих двух тетраэдров. Связь между тетраэдрами GaS_4 в направлении b осуществляется посредством общих атомов S, находящихся в вершинах тетраэдра.

Тетраэдры GaS_4 образуют плотноупакованные слои в направлении a . Связь между соседними слоями осуществляется через атомы Pb, которые являются общими для двух тетраэдров SGa_2Pb_2 , также расположенных в соседних слоях.

Поскольку связь Pb–S носит ярко выраженный ионный характер и длина ее в среднем составляет 3.03 \AA , естественно предположить, что связь между слоями тетраэдров GaS_4 значительно слабее, чем связь в слое, состоящем из этих тетраэдров, где длина связи Ga–S составляет 2.32 \AA . Этим фактом можно объяснить слоистость данных кристаллов в направлении a .

Связь Ga–S, подобно тому, как это имеет место в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, является преимущественно ковалентной. Из этого следует, что изменение поляризуемости здесь проявляется сильнее, чем в связи

Pb–S, которая является ионной. Поэтому можно предположить, что полосы КР с высокой интенсивностью обусловлены колебаниями атомов, формирующих связь Ga–S. Соответственно колебания низкой интенсивности можно приписать связи Pb–S, поскольку изменение поляризуемости в ней проявляется значительно слабее, чем для Ga–S.

Колебательные моды кристалла PbGa_2S_4 можно условно разделить на внутренние и внешние. Исходя из предыдущих рассуждений относительно структуры кристалла PbGa_2S_4 , следует, что атомы галлия и серы образуют почти правильный тетраэдр GaS_4 . Естественно допустить, что колебания атомов галлия и серы, образующих связь Ga–S, можно отнести к внутренним. Тогда внешние колебания будут оставлять колебания атомов свинца и серы, формирующих связь Pb–S.

Из полученных спектров КР видно, что диапазон колебаний атомов Pb в связи Pb–S охватывает область частот $20\text{--}55 \text{ cm}^{-1}$. Расчет дает для атомов Pb следующие типы колебаний: невырожденное колебание

Таблица 2. Частоты мод и их симметрия

A_g, cm^{-1}	B_{1g}, cm^{-1}	B_{2g}, cm^{-1}	B_{3g}, cm^{-1}
46	25	34	20
53	35	41	31
67	42	47	38
80	46	55	83
88	67	89	114
118	83	121	132
127	93	160	150
159	98	176	175
166	152	293	187
172	161	362	280
185	167		298
277	178		336
332	187		345
353	274		
404	292		
	321		
	356		
	398		

симметрии A_g , по четыре колебания симметрии B_{1g} и B_{2g} , а также три колебания симметрии B_{3g} . Анализ экспериментальных результатов (см. рисунок) позволяет произвести следующие отождествления этих мод: A_g — 46 cm^{-1} ; B_{1g} — 25 cm^{-1} , 32 cm^{-1} , 42 cm^{-1} , 46 cm^{-1} ; B_{2g} — 34 cm^{-1} , 41 cm^{-1} , 47 cm^{-1} , 46 cm^{-1} ; B_{3g} — 21 cm^{-1} , 31 cm^{-1} , 38 cm^{-1} .

При определении частот колебаний атомов Pb мы исходили из следующих соображений. При сравнении интенсивности линий КР на частоте 21 cm^{-1} , наблюдаемых в различных геометриях рассеяния, видно, что максимальное значение интенсивности имеет место в симметрии B_{3g} . Линия КР на $\nu = 46 \text{ cm}^{-1}$ имеет значительную интенсивность как в симметрии A_g , так и в B_{1g} . Поэтому естественно допустить, что колебания атомов Pb, отвечающие данной частоте, проявляются в соответствующих геометриях рассеяния.

Из полученных спектров (рисунок) следует, что в диапазоне от 200 до 250 cm^{-1} отсутствуют линии КР. Естественно предположить, что эта область разделяет по частоте спектр колебаний атомов галлия и серы. Поэтому линии КР, соответствующие колебаниям атомов галлия, будут локализованы в диапазоне $50\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$, а моды, отвечающие колебаниям атомов серы, — в диапазоне $250\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$.

Очевидно, что вследствие конечной апертуры и погрешностей в установке кристалла некоторые из колебаний различной симметрии проявляются в поляризациях, запрещенных для них правилами отбора. Суммарное количество экспериментально наблюдаемых линий КР значительно меньше рассчитанного. Этот факт, очевидно, можно объяснить тем, что некоторые из предсказанных колебаний не проявились вследствие низкой интенсивности. Проведение низкотемпературных измерений КР позволит их надежно зафиксировать.

Список литературы

- [1] H. Neumann, H. Sobotta, N.N. Syrbu, S.I. Radautsan, V. Rieder. *Crystal Res. & Technol.* **19**, 709 (1984).
- [2] R. Bacewicz, P.P. Lottici, C. Razzetti. *Solid State Phys.* **12**, 3603 (1979).
- [3] Н.Н. Мусаева, Р.Б. Джаббаров, У.Ф. Касумов, Х.Б. Ганбарова. *Оптический журнал* **70**, 66 (2003).
- [4] Б.Г. Тагиев, Н.Н. Мусаева, Р.Б. Джаббаров. *ФТП* **33**, 33 (1999).
- [5] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов.* Наука, М. (1984). 232 с.
- [6] А.И. Григорьев. *Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений.* Изд-во МГУ, М. (1977). 87 с.
- [7] R. Eholie, I.K. Kom, J. Flahaut. *C.R. Acad. Sci. Paris, ser. C* **268**, 700 (1969).
- [8] R. Eholie, O. Gorochov, M. Guittard, A. Mazurier, J. Flahaut. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 747 (1971).
- [9] T.E. Peters, J.A. Baglio. Part I. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 230 (1972).
- [10] R. Roques, R. Rimet, J.P. Declercq, G. Germain. *Acta Crystallogr. B* **35**, 555 (1979).