

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ В ШПИНЕЛЯХ $\text{In}_2\text{S}_3$ , $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ и $\text{CuIn}_5\text{S}_8$

Сырбу Н. Н., Заднипру И. Б., Тэзлэван В. Е.

Исследованы колебательные спектры отражения кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  в области  $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ . Рассчитаны контуры спектров отражения и определены параметры фононов и статистические и динамические диэлектрические постоянные ( $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$ ). Рассчитаны эффективный заряд Сиггети и относительный эффективный заряд ионов в шпинелях. Обсуждено изменение степени ионности в кристаллах с различной концентрацией анионов и катионов.

Колебательные спектры бинарных соединений к настоящему времени исследованы достаточно полно [ $1\text{--}3$ ], при этом обсуждены степень ионности кристаллов, эффективные заряды, энергетическое строение кристаллов и их взаимосвязь. Рассмотрено изменение этих параметров при изменении аниона или катиона, межатомных расстояний, массы атомов и др.

В тройных полупроводниковых соединениях определение этих параметров усложнено наличием трех сортов атомов, разным расстоянием между атомами (ближайшими соседями) и различным вкладом каждой молекулы (атома) в диэлектрическую характеристику. Выяснение диэлектрических параметров и вклада в нее отдельных ионов очень важно для понимания их свойств.

Шпинельные структуры типа  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  представляют собой плотно упакованную решетку с чередующимися слоями из серы и металлических атомов. При этом элементарная ячейка содержит более мелкие однотипные фрагменты, которые определяют колебательные свойства этих материалов.

В данной работе исследованы колебательные спектры отражения в области  $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$  кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . С помощью дисперсионных соотношений рассчитаны контуры спектров отражения и определены параметры фононов.

Кристаллы получены из газовой фазы и имели размеры  $1 \times 2\text{ см}$ . Спектры ИК отражения измерены на спектрометре Specord M-80 ( $5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) и вакуумном спектрометре КСДИ-82 ( $250\text{--}50\text{ см}^{-1}$ ). Вакуумный спектрометр управляется ЭВМ. ЭВМ ведет запись спектров дискретно, на каждой длине волны, при этом ЭВМ проводит математическую обработку сигнала. Это позволяет записывать малые сигналы и разрешать пики отражения, амплитуда которых не превышает 5%. Спектры комбинационного рассеяния измерены на спектрометре ДФС-32 в  $90^\circ$ -градусной геометрии с возбуждением гелий-неоновым лазером.

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния (а) и отражения кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  (б),  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (в),  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (г) и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (д). В спектрах всех рассматриваемых кристаллов содержится наиболее интенсивный пик б, с коротковолновой и длинноволновой стороны которого обнаруживаются полосы 1—9.

Для определения параметров фононов проведены расчеты контуров спектров отражения по дисперсионным соотношениям:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{f\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j},$$

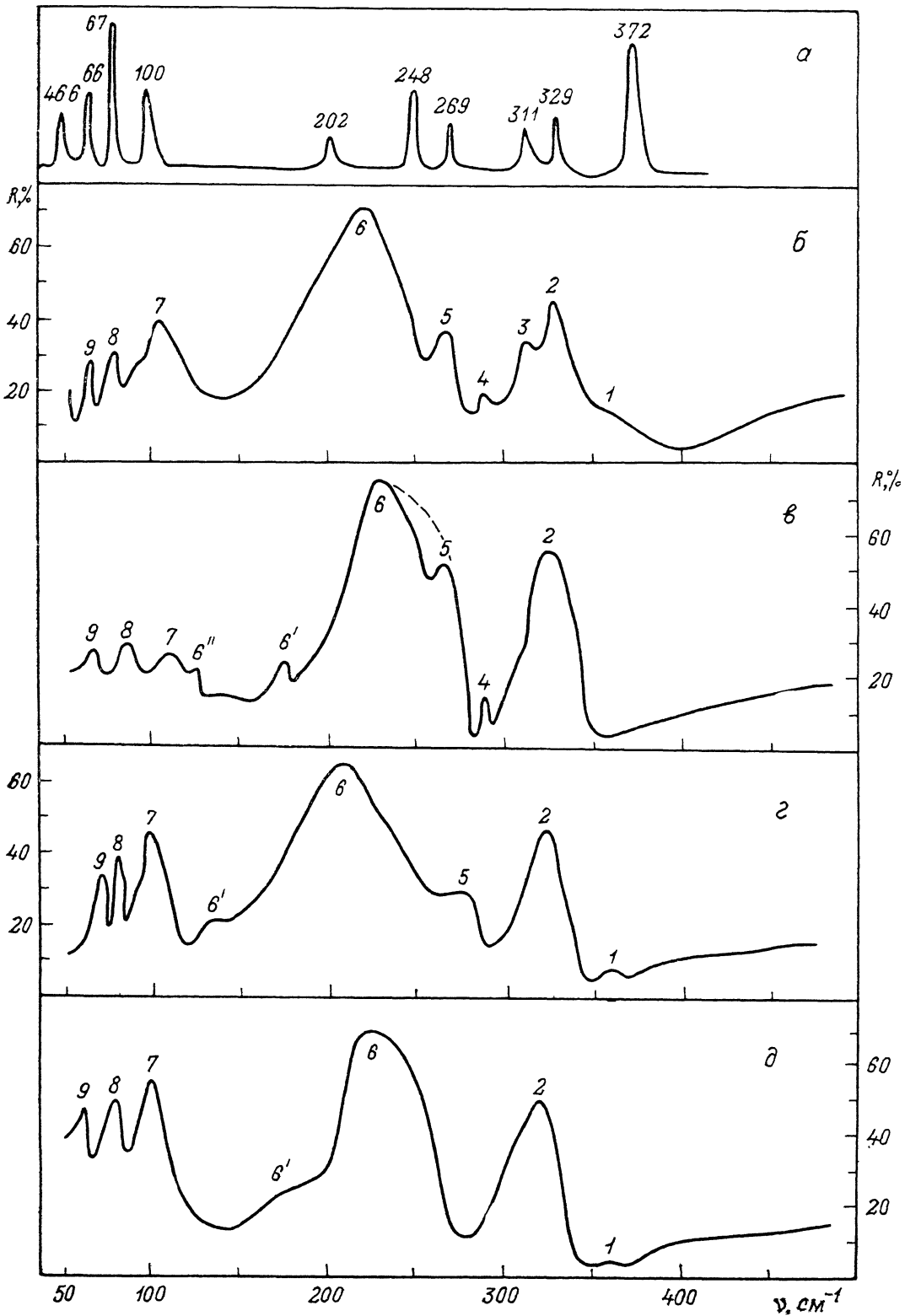


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния (а) и ИК отражения кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  (б),  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (в) и  $\text{AgIn}_3\text{S}_8$  (д) и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (е).

Таблица 1

## Параметры ИК активных фононов в шпинелях и теогалатах цинка

| № образца | In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> |                 |    |                      | CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |                 |      |                      | AgIn <sub>3</sub> S <sub>6</sub> |                 |      |                      | CuIn <sub>3</sub> S <sub>6</sub> |                 |    |                      |
|-----------|--------------------------------|-----------------|----|----------------------|----------------------------------|-----------------|------|----------------------|----------------------------------|-----------------|------|----------------------|----------------------------------|-----------------|----|----------------------|
|           | %                              | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ  | f · 10 <sup>-2</sup> | %                                | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ    | f · 10 <sup>-2</sup> | %                                | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ    | f · 10 <sup>-2</sup> | %                                | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ  | f · 10 <sup>-2</sup> |
|           |                                |                 |    |                      |                                  |                 |      |                      |                                  |                 |      |                      |                                  |                 |    |                      |
| 2         | 317                            | 26              | 12 | 4,4                  | 301                              | 33,5            | 13   | 12,1                 | 317                              | 20              | 14   | 3,3                  | 313                              | 27              | 15 | 4,6                  |
| 6         | 200                            | 60              | 27 | 17,7                 | 208                              | 38              | 22,5 | 20,6                 | 185                              | 70              | 45   | 23,0                 | 240                              | 58              | 23 | 16,1                 |
| 7         | 100                            | 24              | 30 | 13,8                 | 169                              | 5               | 12,0 | 3,1                  | 130                              | 20              | 16,0 | 12,3                 | 180                              | 30              | 25 | 18,9                 |
| 8         | 76                             | 6               | 10 | 4,2                  | 79,0                             | 9,0             | 17,0 | 12,4                 | 78                               | 5               | 7    | 3,4                  | 94                               | 6               | 10 | 4,2                  |

| № образца | ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |                 |     |                      | Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> |                 |     |                      | Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> |                 |      |                      |
|-----------|----------------------------------|-----------------|-----|----------------------|--|-----------------|-----|----------------------|--|-----------------|------|----------------------|
|           | %                                | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ   | f · 10 <sup>-2</sup> | %  | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ   | f · 10 <sup>-2</sup> | %  | ν <sub>ЛТ</sub> | Γ    | f · 10 <sup>-2</sup> |
|           |                                  |                 |     |                      |  |                 |     |                      |  |                 |      |                      |
| 1         | 285                              | 68              | 28  | 33,8                 | 290  | 65              | 36  | 23,8                 | 270  | 80              | 42   | 32,5                 |
| 2         | 195                              | 44              | 18  | 31,7                 | 267  | 28              | 21  | 14,1                 | 265  | 42              | 27   | 22,9                 |
| 3         | 97                               | 13              | 9   | 18,1                 | 101  | 10              | 10  | 9,9                  | 194  | 6,0             | 14   | 6,1                  |
| 4         | 65                               | 7               | 3,3 | 14,3                 | 77   | 2               | 5   | 2,5                  | 97   | 6,0             | 14   | 6,1                  |
| 5         | 62                               | 1,6             | 4,5 | 3,3                  | 63,5   | 1,4             | 2,5 | 2,1                  | 73   | 6,0             | 12,5 | 8,2                  |
|           |                                  |                 |     |                      |  |                 |     |                      | 68   | 1,8             | 6,5  | 2,0                  |

Примечание. Параметры %, ν<sub>ЛТ</sub>, Γ приведены в см<sup>-1</sup>,

где  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла;  $N$  — количество осцилляторов;  $\Gamma_j$ ,  $\omega_{Lj}$  и  $\omega_{Tj}$  — затухание, продольная и поперечные (резонансные) частоты оптических колебаний  $j$ -го осциллятора.

Коэффициент отражения рассчитывался из следующих соотношений:

$$R(\omega) = \frac{|n(\omega) - 1|^2}{|n(\omega) + 1|^2}, \quad n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}.$$

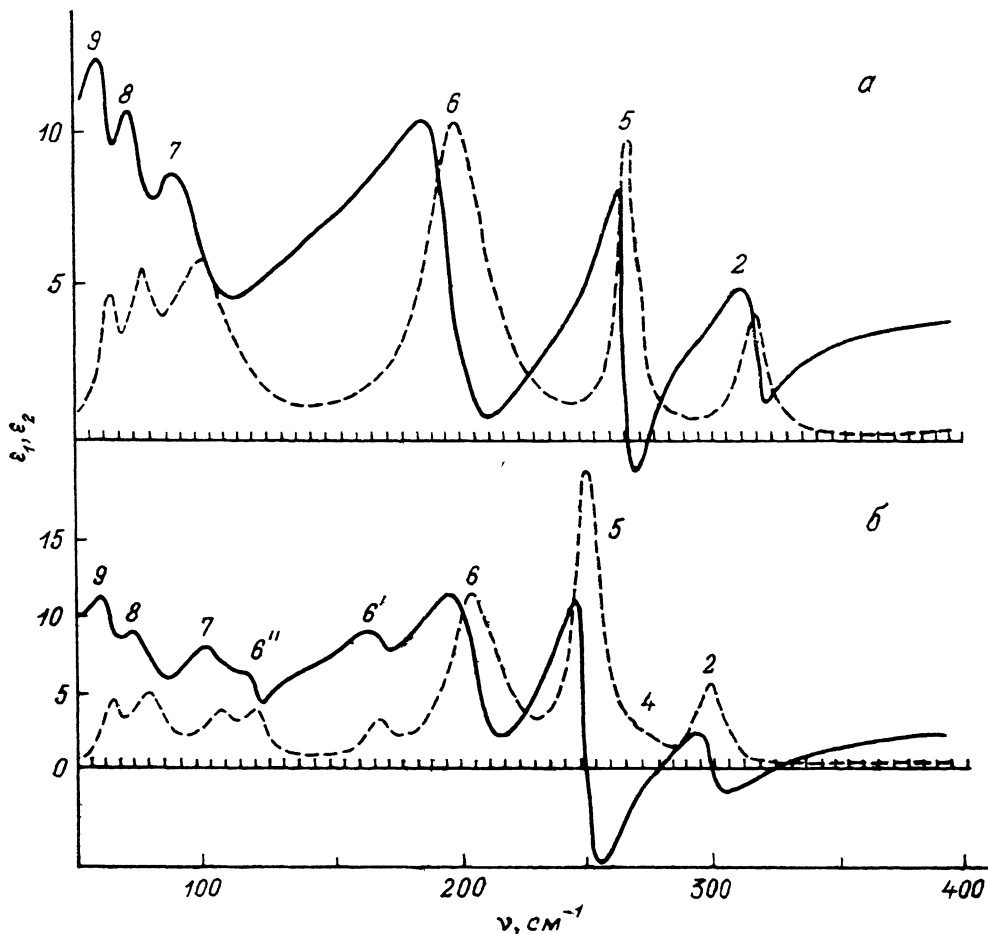


Рис. 2. Действительная и мнимая части диэлектрической постоянной для кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  (а) и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (б).

Параметры ИК активных фононов в рассматриваемых кристаллах определены при наибольшем совпадении контуров расчетных спектров отражения с измеренными. Сила осциллятора рассчитывалась из выражения

$$f_j = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \left( \frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_{Tj}^2} - 1 \right).$$

Значения высокочастотной ( $\varepsilon_\infty$ ) и статической ( $\varepsilon_s$ ) диэлектрических проницаемостей связаны между собой соотношением

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_j^N 4\pi f_j.$$

На основании экспериментальных данных построены спектральные зависимости действительной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости в этих материалах (рис. 2, 3; табл. 1).

Кристаллическая структура  $\text{In}_2\text{S}_3$  принадлежит к шпинелям с упорядоченными пустотами в тетраэдрической подрешетке. Элементарная ячейка содержит структурные фрагменты с октаэдрами и тетраэдрами. Эти фрагменты идентичны для всей группы рассматриваемых шпинелей. Октаэдры заполняются только атомами In. В тетраэдрах располагаются атомы In и Cd, Ag или Cu, в зависимости от соединения. В решетке  $\text{In}_2\text{S}_3$  тетраэдры содержат атомы In и пустоты. Не занятые тетраэдрические пустоты наиболее плотно заселяют плоскости (001).

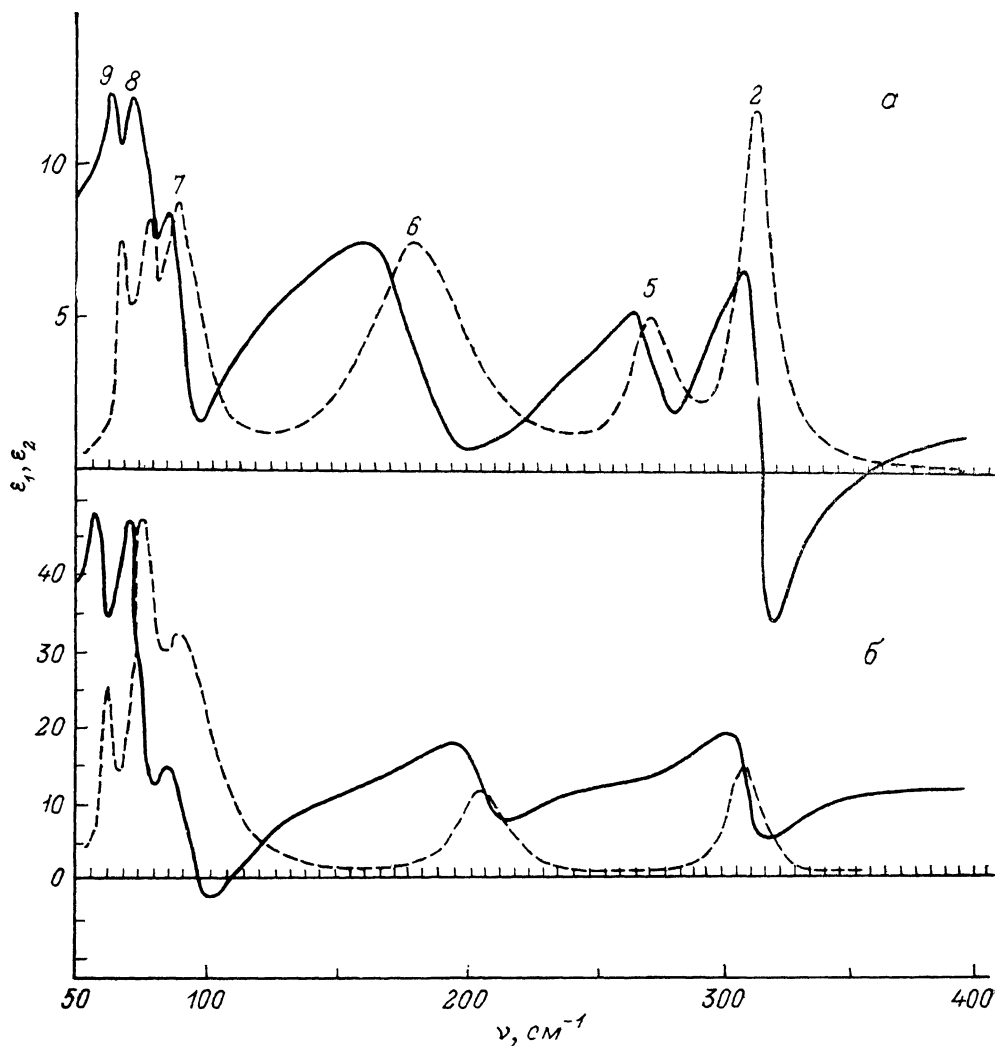


Рис. 3. Действительная и мнимая части диэлектрической постоянной для кристаллов  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (а) и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (б).

Среднее расстояние S—S в пустых тетраэдрах равно  $4.04 \text{ \AA}$ , что несколько больше среднего расстояния S—S= $4.01 \text{ \AA}$  в тетраэдрах, занятых атомами индия.

В соединениях  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  в тетраэдрической подрешетке располагаются атомы  $\text{In}^{3+}$  и атомы  $\text{Me}^+$  (Cd, Ag или Cu), которые статистически распределяются в пустотах. В кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  соотношение дефектов (пустот) и катионов 1 : 2, а в тройных кристаллах соотношение  $\text{Me}^+$  и  $\text{In}^{3+}$  равно 1 : 1. Параметры кристаллической решетки и расстояния между атомами приведены в табл. 2. Пространственная группа рассматриваемых шпинелей  $O_h^7$  содержит две молекулы в примитивной ячейке Браве. Атомы Cd (Ag, Cu) имеют тетраэдрическую координацию симметрии  $T_d$ , окружены четырьмя атомами серы. Атомы

| Соединения                                     | $a$ , Å | $Me-S$<br>(Cd, Ag, Cu), Å | In-S, Å | S-S, Å       |
|--|---------|---------------------------|---------|--------------|
| In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                 | 10.765  | 2.46                      | 2.565   | 401<br>404   |
| CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>               | 10.797  | 2.543                     | 2.580   | 4.583        |
| AgIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>               | 10.821  | 2.605                     | 2.554   | 4.653        |
| CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>               | 10.698  | 2.594                     | 2.514   | 4.60         |
| ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>               | 12.34   | 2.36<br>2.46              | 2.62    | 3.52<br>3.12 |
| Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 30.85   | 2.36<br>2.46              | 2.62    | 3.52<br>3.12 |
| Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 18.50   | 2.35<br>2.35              | 2.62    | 3.52<br>3.12 |

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

| Соединения                                     | $\frac{e_s^*}{Z_s \phi \phi^e}$ | $\frac{e_s^*}{Z_s}$ | $\frac{z}{Z_s \phi \phi}$               |
|--|---------------------------------|---------------------|---|
| In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                 | 0.22                            | 1.03                | In — 0.59<br>S — 0.22                   |
| CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>               | 0.28                            | 0.96 [1]<br>0.89    | Cd — 0.10—0.08<br>In — 0.38<br>S — 0.31 |
| AgIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>               | 0.57                            | 1.03                | Ag — 0.5<br>In — 0.74<br>S — 0.55       |
| CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>               | 0.57                            | 1.03                | Cu — 0.4<br>In — 0.8<br>S — 0.55        |
| ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>               | 0.23                            | 0.85                | Zn — 0.32—0.16<br>In — 0.36<br>S — 0.27 |
| Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 0.31                            | 0.92                | Zn — 0.46—0.16<br>In — 0.31<br>S — 0.32 |
| Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 0.31                            | 0.92                | Zn — 0.48—0.16<br>In — 0.32<br>S — 0.36 |

In во всех кристаллах могут находиться в тетраэдрах и в октаэдрах, в последнем случае имеют октаэдрическую симметрию  $D_{3d}$  и окружены шестью атомами серы. Атомы серы плотно упакованы, образуют связи симметрии  $C_{3v}$ . Рассматриваемые кристаллы имеют 42 колебательные моды в центре зоны Бриллюэна:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + F_{2u}.$$

Согласно правилам отбора, активными в рамановском рассеянии являются 5 мод симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $3F_{2g}$ . В ИК отражении и поглощении активными являются фононы симметрии  $F_{1u}$ , причем 4 моды являются оптическими фононами и одна мода — акустическим фононом. Фононы симметрии  $2A_{2u}$ ,  $2E_u$ ,  $F_{1g}$  и  $2F_{2u}$  являются неактивными в ИК и рамановском рассеянии.

Анализ структуры обнаруженных полос отражения и результаты расчетов свидетельствуют, что наиболее интенсивные полосы 2, 6, 7 и 8 обусловлены оптическими фононами симметрии  $F_{1u}$ . Более слабые полосы, например, 1, 3, 4, 5 и 9 в In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, обусловлены локальными модами или фононами других симметрий, которые активны в рамановском рассеянии. В ИК отражении они прояв-

ляются из-за нарушения правил отбора, по-видимому, из-за дефектности кристалла. На рис. 1, а и б сопоставляются спектры ИК отражения и рамановское рассеяние в  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Интенсивная полоса б в этих материалах предполагается обусловленной колебаниями  $\text{S—In—S}$ ,  $\text{S—Cd—S}$ ,  $\text{S—Cu—S}$  и  $\text{S—Ag—S}$  в соединениях  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  соответственно. Атомный вес Cu равен 63.546, In — 114.82, Cd — 112.4 и Ag — 107.868. В молекулах с более легкими атомами Cu частота колебаний наиболее сильно смещена в высокочастотную область. Частоты колебаний  $\text{S—Ag—S}$ ,  $\text{S—In—S}$  и  $\text{S—Cd—S}$  близки, так как массы молекул также близки.

В кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  попадались образцы, у которых полоса б имела контур, представленный штриховой линией (рис. 1, в). Такой контур спектров отражения согласуется с данными работ [3] и соответствует кристаллам с составом, близким к стехиометрии. Выпаривание атомов серы путем отжига кристаллов  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  приводит к более рельефному выделению (проявлению) полосы 5.

Известно, что на частоты колебаний влияют масса молекулы, расстояние между соседними атомами, характер химической связи и другие параметры кристалла. В кристаллах  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  расстояние  $\text{Ag—S}$  наибольшее — 2.605 Å, и хотя масса молекулы  $\text{Ag—S}$  незначительно отличается от масс  $\text{Cd—S}$  и  $\text{In—S}$ , частота колебаний расположена в более длинноволновой области (185  $\text{см}^{-1}$ ).

С высокочастотной области полосы б обнаруживается полоса 2, которая

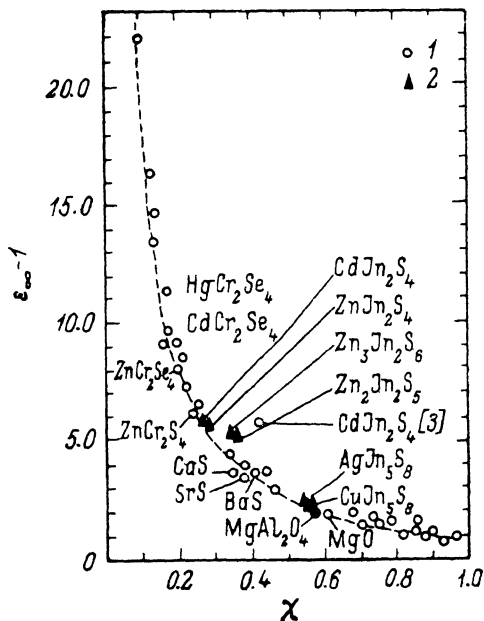


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon_{\infty} - 1$  от  $\chi = \epsilon_g / Z_{\text{эфф}} e$ . 1 — литературные данные, 2 — результаты этой работы. Штрихи:  $\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{2.0}{\chi + \chi^2}$ .

в кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  очень близка, имеет незначительно отличающиеся силу осциллятора  $f$  и параметр затухания  $\Gamma$  (табл. 1). В кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  эта полоса обнаруживается при 301  $\text{см}^{-1}$ , т. е. смещена в длинноволновую сторону. Эти моды обусловлены внутренними колебаниями молекул  $\text{S—S}$ . Эта высокочастотная полоса наблюдается и в кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  при 310  $\text{см}^{-1}$  [4, 5], и в кристаллах  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$  при 312  $\text{см}^{-1}$  [4]. В кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  расстояние между атомами  $\text{S—S}$  в тетраэдрах с вакансией (отсутствует атом металла) равно 4.04 Å, а в тетраэдрах, в которых находится атом In, равно 4.01 Å. В тройных кристаллах в пустоты внедрены атомы металла Cd, Ag и Cu, которые изменяют расстояния  $\text{S—S}$ , а одновременно и частоту колебательной моды полосы 2. Можно отметить, что в кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  количество занятых пустот атомами  $\text{Me}$  в тетраэдрах больше, чем в кристаллах  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , что определено формулами этих соединений. Расстояния  $\text{Cd—S}$  и  $\text{S—S}$  в  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  также меньше, чем в остальных кристаллах. Это не противоречит предположению, что полоса 301  $\text{см}^{-1}$  (2) обусловлена колебаниями  $\text{S—S}$ , в тетраэдрах которых размещаются атомы  $\text{Me}$  (Cd, Ag, Cu). В ряду соединений  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  также наблюдается высокочастотная полоса при 310, 310 и 306  $\text{см}^{-1}$  соответственно (табл. 2). Последние данные свидетельствуют, что высокочастотная полоса обусловлена  $\text{S—S}$ -связями тетраэдров, статистически заполняемых атомами  $\text{Me}$ . Колебательные полосы 7, 8 во всех четырех соединениях имеют весьма близкие параметры. Последние полосы обусловлены, по-видимому, ко-

лебаниями молекул S—In—S в октаэдрах, так как не меняются при внесении в тетраэдрические пустоты атомов Me. Расстояние между атомами In—S в октаэдрах больше, чем In—S в тетраэдрах. Сравнивая колебательные спектры CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и спектры шпинелей CoIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, NiIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [1], видим, что полоса 6' в кристаллах CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> должна быть отнесена к собственным колебательным частотам. Из сравнения спектров CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> со спектрами CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> логичнее было бы считать собственной частотой в CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> полосу 7, а не 6'. В шпинелях FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CoIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и NiIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в области 65—95 см<sup>-1</sup> обнаружены также две полосы примерно с одинаковой силой осциллятора [1].

Эффективный заряд ионов был получен из следующих трех уравнений [1<sup>-3</sup>]:

$$4\pi^2 c^2 \sum_{j=1}^4 v_{L0j}^2 - v_{T0j}^2 = \frac{4\pi e^2 Z}{V} \left[ \frac{(Z_{Me} e^*)^2 n_{Me}}{\hbar m_{Me}} + \frac{(Z_{In} e^*)^2 n_{In}}{m_{In}} + \frac{(Z_S e^*)^2 n_S}{m_S} \right], \quad (1)$$

$$n_{Me} Z_{Me} + n_{In} Z_{In} - n_S Z_S = 0, \quad (2)$$

$$\epsilon_\infty - 1 = 2.0/(\chi + \chi^2); \quad \chi = e_s^*/Z_{\text{эфф}} e, \quad (3)$$

где  $c$  — скорость света,  $e$  — заряд электрона,  $V$  — объем элементарной ячейки,  $Z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке;  $n_{Me}$ ,  $n_{In}$  и  $n_S$  — стехиометрические коэффициенты;  $m_{Me}$ ,  $m_{In}$ ,  $m_S$  — атомные массы.

Из этих уравнений и параметров колебательных спектров определены эффективные заряды ионов. Эффективный заряд ионов металла (Cd, Ag, Cu) при этом соответствует наибольшему значению, приведенному в табл. 2. Нижнее значение эффективного заряда мы так же как и в [1<sup>-3</sup>] оцениваем из ЭЗ в бинарных соединениях. На рис. 4 представлена зависимость  $\epsilon_\infty - 1$  как функция от  $\chi = e_s^*/Z_{\text{эфф}} e$  по данным [1<sup>-3</sup>] и нашим результатам. Видно, что полученные значения эффективного заряда анионов  $e_s^*/Z_{\text{эфф}} e$  и  $\epsilon_\infty$  коррелируют для всех рассматриваемых кристаллов. Для соединения CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> наши результаты лучше согласуются, чем результаты [1].

Из трех видов зарядов в рассматриваемых шпинелях In имеет наибольший эффективный заряд, а ион (Cd, Ag, Cu) имеет наименьшее значение. Эти данные неплохо согласуются с результатами работы [1<sup>-3</sup>]. Таким образом, в этих материалах наиболее ионным элементом является ион In, одновременно с этим наибольшая степень ионности иона In наблюдается для CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Значение эффективного заряда для анионов серы наименьшее у CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и значительно по величине в двух других шпинелях AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Эффективный заряд анионов в рассматриваемых шпинелях растет по мере увеличения количества анионов в формульной единице. Для проверки этой закономерности рассчитаны эффективные заряды и параметры фононов в кристаллах ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Колебательные спектры ИК отражения рамановского рассеяния этих материалов рассмотрены в [4, 5]. Расчеты параметров фононов приведены в табл. 1 и 2.

Эти кристаллы являются удобными объектами для исследования изменения степени ионности аниона по мере увеличения концентрации (числа) анионов в формульной единице. В рассматриваемых шпинелях (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> . . . CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) с увеличением содержания аниона в формульной единице изменяется и тип катиона, а в кристаллах ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> этого не происходит. Действительно, эффективный заряд серы увеличивается и в этих материалах (ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и других), но на меньшую величину (0.27—0.34, табл. 2), пропорционально процентному содержанию серы в формульной единице. Эффективный заряд ионов индия в рассматриваемых соединениях с цинком (ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и других) меняется слабо (табл. 2). Эффективный заряд цинка в этих материалах также увеличивается с ростом содержания количества атомов в формульной единице.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень ионности в тройных кристаллах находится в более сложной зависимости от стехиометрических коэффициентов в формульной единице, чем приведено в соотношениях (1)—(3). Одновременно можно отметить, что зависимость  $e_s^*/Z_{\text{эфф}} e$  от  $\epsilon_\infty - 1$  для всех рассмотренных материалов вписывается в общую закономерность (рис. 4).



Список литературы

- [1] Lutz H. D., Wäschenbach G., Kliche G., Haedseler H. // J. Sol. St. Chem. 1983. V. 48. N 4. P. 196—208.
- [2] Wakaki M. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 11. P. 1471—1474.
- [3] Wakamura K., Ogawa T., Arai T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 19-3. P. 249—254.
- [4] Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Львин В. Э., Доникэ Ф. Г. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 9. С. 1592—1597.
- [5] Арама Е. Д., Виноградов Е. А., Житарь В. Ф., Мельник Н. И., Радауцан С. И. // ДАН СССР. 1976. Т. 231. В. 6. С. 1343—1346.

Кишиневский политехнический институт  
им. С. Лазо

Получена 3.04.1991  
Принята к печати 8.04.1991

