

РАМАНОВСКИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ $PbGa_2S_4$

Сырбу Н. Н., Львин В. Э., Заднипру И. Б., Головей В. М.

Исследованы колебательные рамановские спектры кристаллов $PbGa_2S_4$ в различных геометриях, ИК колебательные спектры в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ в области $50-4000 \text{ см}^{-1}$. Из расчетов контуров спектров отражения определены основные параметры фононов. Исследованы температурные зависимости спектров рамановского рассеяния, обнаружена мягкая мода с различной температурной зависимостью в интервалах $80-150$ и $150-370 \text{ К}$. Мягкая мода непередемпфирована, затухание практически неизменное. Обнаружены группы линий, отнесенных к давидовским мультиплетам, исследовано изменение их поляризационных зависимостей от температуры. Рассчитаны эффективные ионные заряды и определена степень поляризуемости ионных зарядов Pb , Ga и S в решетке $PbGa_2S_4$.

Длинноволновые колебательные спектры используются для расчетов силовых констант и эффективных ионных зарядов катионов и анионов в сложных кристаллах. Теоголат свинца является полупроводником, содержащим три сорта атомов, обладающих сильной анизотропией свойств. Исследование динамических свойств кристаллов такого типа представляет интерес для выяснения степени ионности каждого атома и анизотропии химической связи в кристаллической регистке.

В данной работе исследованы рамановские колебательные спектры во всех актуальных геометриях кристаллов $PbGa_2S_4$ при 77 и 360 К и ИК колебательные спектры в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ ($E \parallel a$) в области $50-4000 \text{ см}^{-1}$. С помощью дисперсионных соотношений рассчитаны контуры спектров отражения и определены основные параметры фононов. В спектрах комбинационного рассеяния обнаружена мода, смещающаяся от температуры. Определены две области с различной температурной зависимостью для этой частоты рамановского рассеяния. Рассчитаны эффективные заряд Сиггети и эффективный заряд ионов Pb , Ga и S для обеих поляризаций.

Кристаллы $PbGa_2S_4$ выращены методом вертикальной направленной кристаллизации. Размеры кристаллов были $2 \times 2 \times 1 \text{ см}$. Кристаллы легко скалывались по плоскости (100). Спектры ИК отражения измерены на спектрометрах Specord M-80 ($7000-200 \text{ см}^{-1}$). Вакуумный спектрометр КСДИ-82 управляется ЭВМ ($300-50 \text{ см}^{-1}$). Запись спектров проводится на каждой длине волны дискретно. ЭВМ проводит математическую обработку сигнала. Спектры рамановского рассеяния измерены на двойном спектрометре ДФС-32 с возбуждением лазером $\lambda = 0.6328$ и $\lambda = 0.5145 \text{ мкм}$. Теоголат свинца кристаллизуется в решетке ромбической сингонии; пространственная группа D_{2h}^{24} ; параметры кристаллической решетки $a = 20.706$, $b = 20.380$ и $c = 12.156$; $z = 32$ [1]. Для симметрии D_{2h}^{24} при $z = 32$ общее количество фононов разных симметрий равно 192. В центре зоны Бриллюэна колебательные моды могут быть представлены: $\Gamma = 24A_g + 24A_u + 24B_{1g} + 24B_{2g} + 24B_{3g} + 23B_{1u} + 23B_{2u} + 24B_{3u} + (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) \text{ акк}$.

Количество колебательных мод каждой симметрии неточно установлено в силу того, что нам неизвестны координаты атомов Pb , Ga и S в кристаллах теоголата свинца. Рентгеноструктурные исследования затруднены из-за сильного поглощения атомов свинца.

Согласно правилам отбора, моды симметрии A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} являются раман-активными, а B_{1u} и B_{2u} и B_{3u} активны в ИК поглощении и отражении.

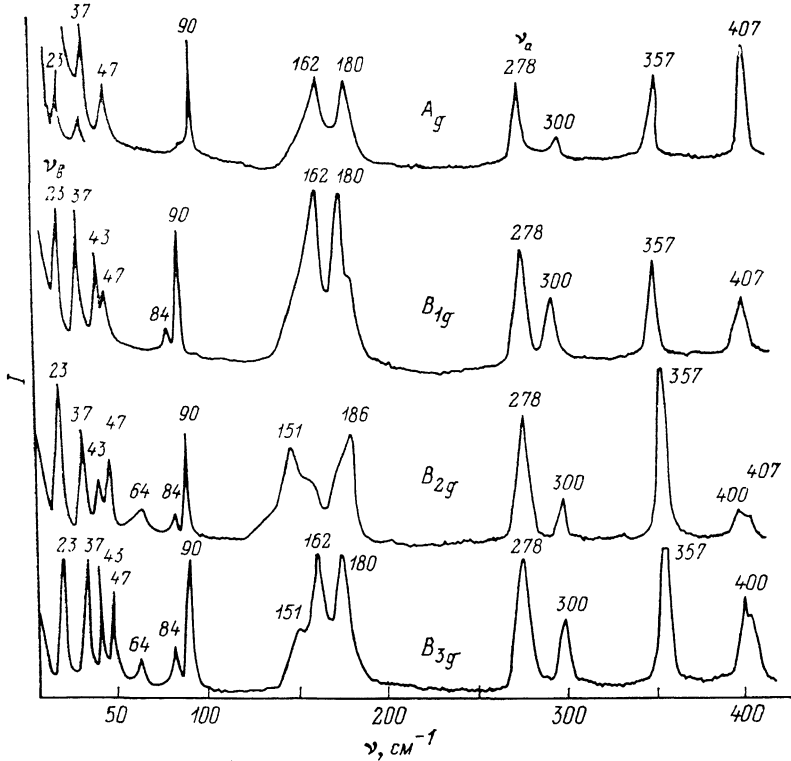


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния кристаллов PbGa_2S_4 при 360 К (I — интенсивность).

Фононы симметрии A_u не активны ни в ИК, ни в рамановском рассеянии. В поляризации $E \parallel c$ активны фононы симметрии νB_{1u} , а в поляризации $E \perp c$ — фононы симметрии $B_{2u} + B_{3u}$. Тензор комбинационного рассеяния света первого порядка для кристаллов симметрии D_{2h} имеет следующий вид:

$a00$	$0d0$	$00c$	000
$0b0$	$\sim A_g$	$d00$	$\sim B_1$
$00c$	000	$c00$	$\sim B_2, 00f$
			$\sim B_3, 0f0$

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния в различных геометриях при 360 К, а на рис. 2 те же спектры при 77 К. При температуре 360 К в геометрии $x(zz)yx(yx)y$ обнаруживаются фононы симметрии A_g и B_{1g} соответственно. Высоочастотная мода 407 см^{-1} наблюдается в геометриях A_g и B_{1g} и значительно слабее обнаруживается в геометриях B_{2g} и B_{3g} . Более интенсивной полосой в B_{2g} и B_{3g} является полоса 400 см^{-1} . Следовательно, при 360 К полоса 400 см^{-1} разрешена в B_{2g} и B_{3g} . Понижение температуры до 77 К приводит к изменению спектров КР, и в геометрии $x(zz)y$ обнаруживаются обе линии — 400 и 408 см^{-1} , что свидетельствует об изменениях в кристаллической решетке. Колебательная мода 357 см^{-1} смещается на 3 см^{-1} при понижении температуры от 300 до 77 К и обнаруживается при 360 см^{-1} . Эта мода присутствует во всех геометриях в нерасщепленном состоянии. Во всех 4-х геометриях при 360 К наблюдаются сильная колебательная полоса $\nu_a \sim 278 \text{ см}^{-1}$ и более слабая линия 300 см^{-1} . Понижение температуры до 77 К приводит к сужению пиков и при этом появляется дополнительная полоса 297 см^{-1} , которая присутствует во всех поляризациях. Таким образом, полоса 300 см^{-1} при понижении температуры до 77 К также расщепляется на две компоненты: 297 и 301 см^{-1} . Линия 297 см^{-1} в геометрии B_{2g} проявляется слабо. Особый интерес представ-

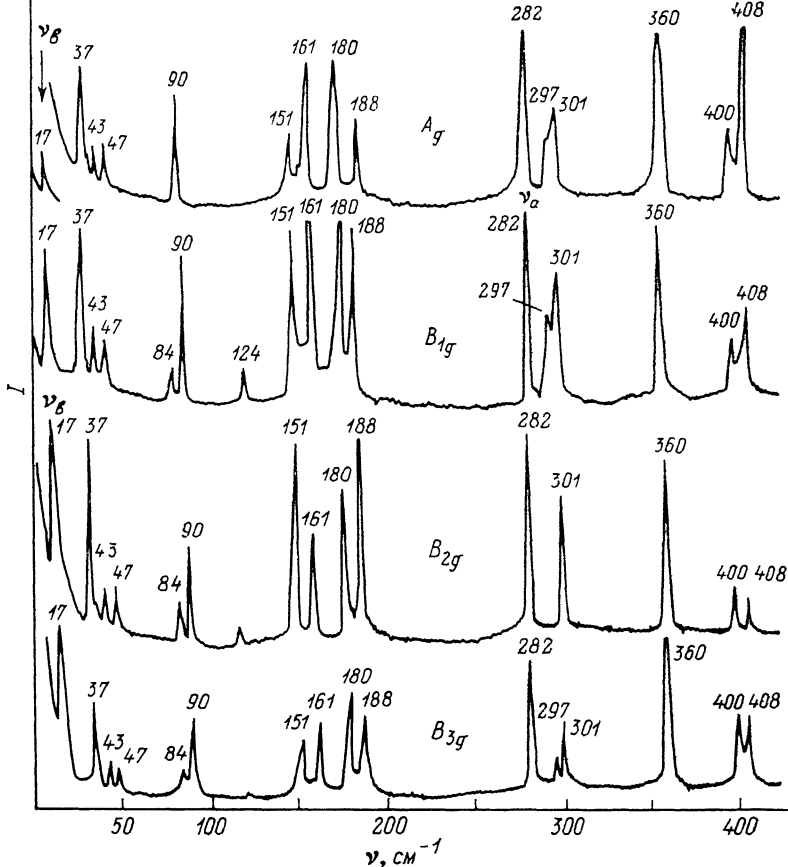


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния кристаллов PbGa_2S_4 при 77 К.

ляют полосы в области $150\text{--}190\text{ см}^{-1}$. При температуре 360 К в поляризациях B_{1g} и B_{3g} выделяются очень интенсивные полосы 161 и 180 см^{-1} . В геометрии A_g эти полосы имеют меньшую интенсивность. В геометрии B_{2g} обнаруживаются полосы 151 и 186 см^{-1} .

Понижение температуры до 77 К приводит к тому, что во всех поляризациях выделяются четыре полосы: 151, 162, 180 и 188 см^{-1} . Из них 151 и 188 см^{-1} имеют наибольшую интенсивность в геометрии B_{2g} , а полосы 162 и 180 см^{-1} — во всех остальных геометриях. Следовательно, логично считать, что фононы симметрии B_{1g} и B_{3g} имеют одинаковые частоты 162 и 180 см^{-1} . В геометрии B_{2g} разрешенными являются моды 151 и 186 см^{-1} . Понижение температуры приводит к некоторым изменениям в кристаллической решетке и к присутствию этих колебательных мод во всех геометриях, при этом можно считать, что каждая из этих линий расщеплена на две компоненты. Данные о частотах колебательных мод, активных в рамановском рассеянии, приведены в табл. 1.

Поскольку кристаллическая структура PbGa_2S_4 принадлежит к ромбической симметрии и является сложным кристаллом, а в элементарную ячейку входит 4 слоя, между соседними слоями существует межслоевое взаимодействие. При этом сильные моды, которые определяют основные цепочечные частоты, появятся в виде давидовских мультиплетов. Спаривание (сильное взаимодействие) двух слоев приводит к серии из 2-х или 4-х колебательных мод. При этом возможны и могут проявиться раман-раман, ИК-ИК и раман-ИК активные моды. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что все колебательные моды в обсужденных спектрах проявляются в виде дублетов в каждой геометрии, которые разрешены. Подобная ситуация наблюдается в молекулярных кристаллах и в кристаллах типа In—S [2]. В кристаллах PbGa_2S_4 (D_{2h}^{14}) возможны симметризованные смещения атомов для всех нормальных мод, при этом для этой

Частоты колебательных мод, активных в рамановском рассеянии теоголата свинца

A_g		B_g		B_{2g}		B_{3g}	
360 К	77 К	360 К	77 К	360 К	77 К	360 К	77 К
407	409 402	406 399	408 401	407 400	407 400	405 400	408 402
357	361 302	358	359	357	360	357	360
298 278	297 282	298 278	301 297 281	300 278	301 282	300 277	301 298 282
188 182	189 180		188	186	189	180	188
164	162 153	180 162	180 161	180 151	180 162 151	180 161 153	180 161 151
91			151				
49	49	82	84	85	84	84	83
43 37 22	43 37 17	47 43 35 19	47 41 34 17	47 43 37 22	47 42 35 16	43 37 22	41 34 16

группы симметрии пары мод A_g и B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} , B_{3u} и B_{2u} , являющиеся сопряженными относительно элементов симметрии, переводящих друг в друга трансляционно неэквивалентные пакеты, могут образовать дублеты, аналогичные

давидовским в молекулярных кристаллах. В теоголате свинца в силу правил симметрии обе различно поляризованные компоненты почти всех давидовских дублетов активны либо в КР, либо в ИК. В полученных экспериментальных спектрах именно такая тенденция наблюдается. Полосы 400–408, 297–301, 180–188, 151–161 см^{-1} — раман-раман. Эти моды обусловлены колебаниями молекул Ga—S и молекул S—S. В более низкочастотной области также,

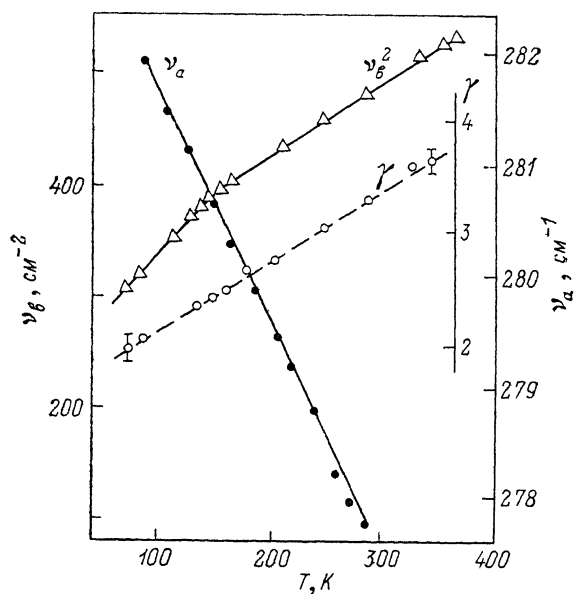


Рис. 3. Температурная зависимость квадрата частоты (ν_g^2), полуширины мягкой моды γ и $\nu_a = (283-278) \text{см}^{-1}$ в кристаллах PbGa_2S_4 .

возможно, присутствуют давидовские партнеры, но их идентификация не так очевидна в силу присутствия многих линий, в особенности в области $\omega < 50 \text{см}^{-1}$.

Все рассмотренные полосы рамановского рассеяния при понижении температуры смещаются в сторону больших энергий на $1-2 \text{ см}^{-1}$ или практически не смещаются (табл. 2). Одновременно с этой общей закономерностью для некоторых линий проявляется и обратная зависимость. В низкочастотной области проявляются 4 полосы: 47, 43, 37 и 23 см^{-1} . Линии 47, 43 и 37 см^{-1} при понижении температуры практически не смещаются. Самая низкочастотная полоса 23 см^{-1} (ν_B) имеет наибольший коэффициент температурного смещения. Для этой полосы исследована температурная зависимость рассеяния в диапазоне $80-370 \text{ К}$. Уменьшение температуры от 370 до 80 К приводит к уменьшению частоты линии на 5.5 см^{-1} . Это изменение происходит монотонно, обнаружи-

Т а б л и ц а 2

Изменение интенсивности давидовских мультиплетов в рамановских колебательных модах PbGa_2S_4 от температуры

Симметрия колебательных мод	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интенсивность	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
	360 К	77 К		
A_g	407	400	Слабая	8
		408	Сильная	
B_{1g}	407	400	Слабая	8
		408	Сильная	
B_{2g}	400	400	Сильная	8
		408	Слабая	
B_{3g}	400	400	Сильная	8
		408	Слабая	
$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$	300	297	Слабая	4
		301	Сильная	
B_{2g}	186	188	Сильная	8
		180	Слабая	
A_g, B_{3g}, B_{1g}	180	188	Слабая	8
		180	Сильная	
A_g, B_{1g}, B_{3g}	162	161	Сильная	10
		151	Слабая	
B_{2g}	151	161	Слабая	10
		151	Сильная	
$A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$	90	90	Сильная	6
		84	Слабая	
A_g	47	47	Сильная	4
		43	Слабая	
B_{1g}	47	47	Слабая	4
		43	Сильная	
B_{2g}	47	47	Сильная	4
		43	Слабая	
B_{3g}	47	47	Сильная	4
		43	Слабая	

вая два участка с различными коэффициентами смещения $\Delta\nu/\Delta T$. Такое изменение колебательной моды в кристаллах PbGa_2S_4 свидетельствует о структурной неустойчивости этого кристалла. При низких температурах PbGa_2S_4 испытывает фазовый переход, а самая низкочастотная полоса 17 см^{-1} (77 К) является мягкой модой. На рис. 3 представлены зависимости квадрата частоты ν^2 и полуширины полосы γ от температуры. Там же обнаруживаются два линейных участка с различными коэффициентами смещения в температурных интервалах $80-150$ и $150-370 \text{ К}$. Температурная зависимость квадрата частоты описывается соотношением

$$\nu^2 = (\Delta T)\gamma^2,$$

где $\gamma = 1.1 \pm 0.1$ в интервале $80-150 \text{ К}$ и $\gamma = 0.7 \pm 0.1$ в интервале $150-370 \text{ К}$. Следовательно, в температурном интервале $150-370 \text{ К}$ наблюдается отклоне-

ние коэффициента γ от единицы. В приближении среднего поля [3] γ должна быть порядка единицы. Излом зависимости v^2 от температуры, по-видимому, связан с включением нелинейного взаимодействия мягкой и акустических мод кристалла. Одновременно с этим линия 278 см^{-1} сильно смещается в высоко-

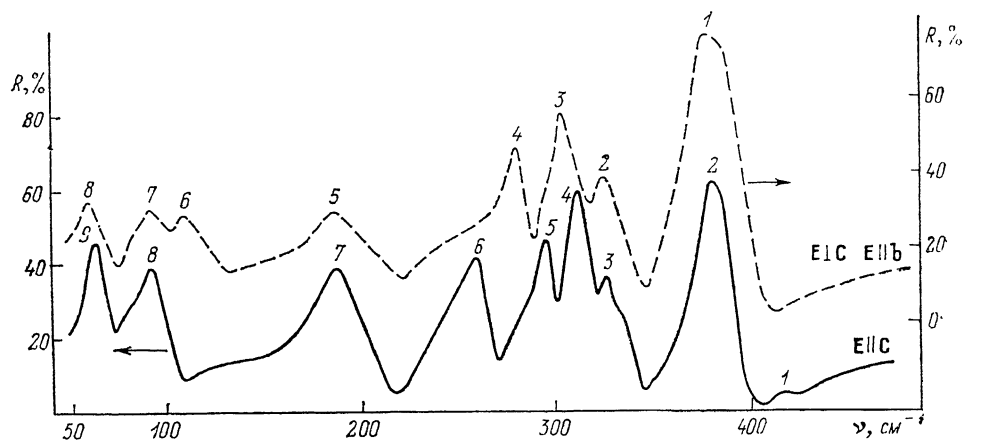


Рис. 4. Спектры отражения кристаллов PbGa_2S_4 .

частотную область с понижением температуры (рис. 3). Зависимость полуширины линий мягкой моды от температуры в этих кристаллах происходит линейно (рис. 3) и объясняется обычным уширением линии рассеяния при повышении

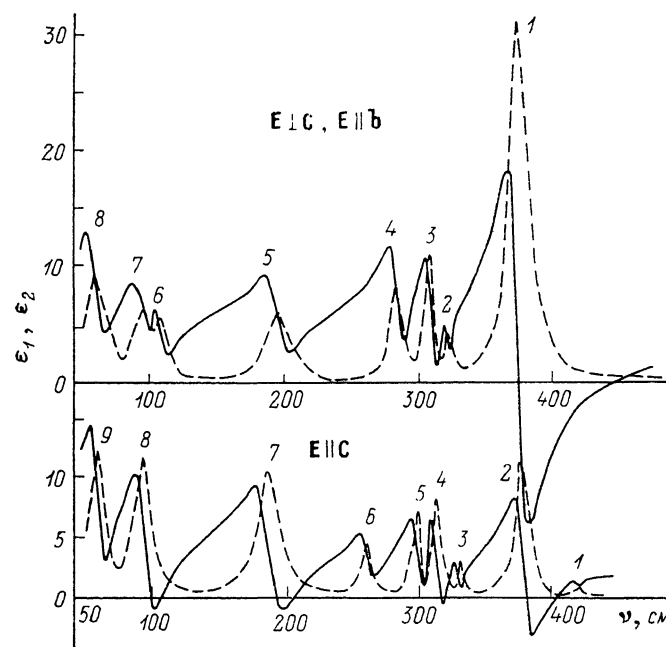


Рис. 5. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической постоянной кристаллов PbGa_2S_4 .

температуры. Передемпфирование линии мягкой моды (17 см^{-1}) в исследованном температурном интервале не обнаружено.

В спектрах отражения кристаллов PbGa_2S_4 в области $50\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ обнаруживается девять и восемь полос соответственно (рис. 4). Под действием макроскопического электрического поля, обусловленного оптическими колебаниями, происходит расщепление каждого из полярных

колебаний симметрии B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} на продольные (LO) и поперечные (TO) моды. Для определения параметров TO - и LO -мод кристаллов $PbGa_2S_4$ спектры ИК отражения рассчитывались на основе дисперсионных соотношений

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{4\pi f_j \omega_j^2 T_j}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j},$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, ω_{Lj} , ω_{Tj} — продольная и поперечная частоты фононов, Γ_j — параметр затухания j -осциллятора,

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2; \quad n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}; \quad \varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n 4\pi f_j,$$

f_j — сила j -осциллятора,

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

Параметры расчетов приведены в табл. 3. Действительная и мнимая части диэлектрической постоянной представлены на рис. 5. Из спектров, представленных

Т а б л и ц а 3

Параметры ИК активных фононов в кристаллах теоголата свинца

Поляризация	№ полос	ν_0 , см^{-1}	ν_{LT} , см^{-1}	Γ , см^{-1}	$f \cdot 10^{-2}$	Параметры $PbGa_2S_4$
$E \perp c$	1	380	26.0	15.0	10.8	$\varepsilon_0 = 12.5$ $\varepsilon_\infty = 7.0$ $R(\nu = 4000 \text{ см}^{-1}) = 0.36$
	2	322	22.0	13.0	1.2	
	3	306	11.0	7.0	1.2	
	4	284	4.0	8.0	2.0	
	5	197	20.0	19.0	3.5	
	6	110.0	2.0	10.0	2.1	
	7	97.0	4.0	14.0	4.7	
	8	61.5	10.0	16.0	19.7	
$E \parallel c$	1	414	12.0	7.0	0.3	$R(\nu = 4000 \text{ см}^{-1}) = 0.34$ $\varepsilon_0 = 9.15$ $\varepsilon_\infty = 7.6$
	2	380	20.0	10.0	6.6	
	3	328	20.0	9.0	2.2	
	4	314	3.0	7.0	1.2	
	5	298	6.0	6.0	0.8	
	6	260	6.0	9.0	2.8	
	7	188	30.0	19.0	13.6	
	8	96	9.0	12.0	11.9	
	9	60	16.0	11.0	12.7	

ных на рис. 4, 5, и данных табл. 3 видно, что наибольшими силами осциллятора в поляризации $E \perp c$ ($E \parallel b$) обладают колебательные моды 1, 2, 5—8, которые в данной поляризации обуславливают значение статической диэлектрической проницаемости. В поляризации $E \parallel c$ наибольшей силой осцилляторов обладают полосы 2, 7—9, которые вносят основной вклад в статическую диэлектрическую постоянную ε_0 . Сопоставляя ИК спектры со спектрами комбинационного рассеяния, можно заметить, что частоты ИК активных фононов удовлетворительно согласуются с раман-активными модами. В спектрах отражения наблюдаются наиболее сильные полосы 5 и 7, 1 и 2 в поляризациях $E \perp c$ и $E \parallel c$ соответственно. Полосы 5 и 7 расположены в области частот рамановского рассеяния 151—188, которые являются также наиболее интенсивными. В области частот 250—350 см^{-1} в ИК отражении обнаруживается группа колебательных мод 3, 4, 5 ($E \parallel c$) и 2, 3, 4 ($E \perp c$), которые по форме линий несколько отличаются от традиционных. В кристаллах $CdGa_2S_4$ примерно в этой же области частот обнаруживаются две полосы 372, 323 см^{-1} в поляризации $E \parallel c$ и 362, 324 см^{-1} в $E \perp c$, которые приписаны колебательным модам симметрии B_2 и E молекул $Ga-S$ [4]. В теоголате кадмия полоса 324 (323) см^{-1}

имеет примерно равные интенсивности с полосой 372 (362) см^{-1} . При сопоставлении формы спектров отражения теоголата кадмия и свинца логично предположить, что в последнем кристалле обнаруживаются давидовские мультиплеты ИК активных мод. Это обстоятельство (давидовское взаимодействие) приводит к расщеплению ИК активных мод на несколько компонент — 4 и 5 в поляризации $E \parallel c$ и 3 и 4 в поляризации $E \perp c$. Слабые полосы 322 (2) и 328 см^{-1} (3), возможно, обусловлены присутствием колебательных мод B_{2u} измеряемой геометрии B_{3u} или наоборот. Таким образом, предполагаем, что полосы 284—306 см^{-1} в поляризации $E \perp c$ и полосы 298—314 см^{-1} в поляризации $E \parallel c$ являются давидовскими дублетами, активными в ИК спектрах. В последнем случае величина расщепления ИК давидовских компонент несколько больше (22—16 см^{-1}), чем расщепление рамановских компонент (4—10 см^{-1} , табл. 2).

Т а б л и ц а 4
 Параметры эффективных зарядов теоголата свинца

Поляризация	$\frac{e_S^*}{z_{eff}e}$	$\frac{e_S^*}{ze} = \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2}$	$\frac{z}{z_{eff}}$	$\frac{z}{z_0}$	$\frac{e_b^*}{ze}$
$E \parallel c$	0.26	0.88	0.30	Pb — 0.46 Ga — 0.53 S — 0.15	—2.64
$E \parallel b$ ($E \perp c$)	0.24	0.86	0.28	Pb — 0.40 Ga — 0.49 S — 0.14	—2.75

Это условие также свидетельствует в пользу того, что в теоголате свинца обе различно поляризованные компоненты давидовских дублетов активны либо в ИК, либо в КР. Дублетный характер давидовских линий рамановского рассеяния различных колебательных мод и их изменение с температурой представлены в табл. 2.

В кристаллах PbGa_2S_4 , обладающих пространственной группой D_{2h}^{15} , в которой позиционная симметрия атомов C_i , каждая разрешенная в ИК спектре полоса может иметь 3 давидовские компоненты: B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . Поскольку все три момента перехода взаимно перпендикулярны, при падении ИК излучения на плоскость монокристалла в спектре будут наблюдаться только 2 давидовские компоненты. Величина давидовского расщепления составляет 6—8 % от значения основной частоты.

Таким образом, при фазовом переходе в спектрах рамановского рассеяния поляризованные спектры становятся неполяризованными, сохраняя при этом дублетный характер колебательных мод. Если предположить, что при фазовом переходе в PbGa_2S_4 позиционная симметрия атомов будет соответствовать симметрии C_{2h} , то, учитывая данные табл. 4, становится понятным отсутствие поляризации в спектрах КР при 77 К. Тензоры рассеяния для симметрии C_{2h}

$$\begin{array}{ll} ad0 & 00e \\ ab0 & A_g \quad 00f \quad B_g \\ 00c & ef0 \end{array}$$

допускают наблюдение в геометрии B_g колебательных мод B_{2g} , B_{3g} , что, по-видимому, и обнаруживается на эксперименте.

В низкочастотной области $\omega < 100 \text{ см}^{-1}$ в рамановских спектрах и в отражении также наблюдаются моды, которые, по-видимому, связаны с колебаниями молекул, содержащих катионы талия.

Эффективные заряды полупроводниковых кристаллов определяются соотношениями между ω_{LO} , ω_{TO} и диэлектрическими свойствами:

$$4\pi^2 C^2 \sum_{j=1}^N (v_{IOj}^2 - v_{TOj}^2) = \frac{4\pi e^2 N}{V} \left[\frac{(z_a e^*)^2 n_a}{m_a} + \frac{(z_b e^*)^2 n_b}{m_b} + \frac{(z_c e^*)^2 n_c}{m_c} \right], \quad (1)$$

$$n_a z_a e + n_b z_b e - n_c z_c e = 0. \quad (2)$$

Соотношение (2) — условие электронейтральности, где c — скорость света, e — заряд электрона, V — объем элементарной ячейки, N — количество атомов в элементарной ячейке; n_a , n_b и n_c — стехиометрические коэффициенты; m_a , m_b и m_c — атомные массы элементов полупроводникового кристалла. Из этих двух уравнений можно оценить эффективные заряды ионов в кристалле при дополнительных предположениях. В работе [5] использовано соотношение

$$\epsilon_\infty - 1 = 2.0/x + x^2, \quad (3)$$

где $x = e_s^*/z_{\text{eff}} e$ как дополнительное условие, справедливое для многих бинарных и тройных полупроводниковых соединений. В работах [6, 7] определены эффективные заряды из условий (1) и (2) при заданных величинах $z_a e^*$ как пере-

Т а б л и ц а 5
Фрагмент корреляционной таблицы
для симметрии D_{2h} и C_{2h}

D_{2h}	C_{2h}		
	z	y	x
A_g	A_g	A_g	A_g
B_{1g}	A_g	B_g	B_g
B_{2g}	B_g	A_g	B_g
B_{3g}	B_g	B_g	A_g
A_u	A_u	A_u	A_u
B_{1u}	A_u	B_u	B_u
B_{2u}	B_u	A_u	B_u
B_{3u}	B_u	B_u	A_u

менной составляющей рассчитываются $z_a e^*$ и $z_c e^*$. Результат представляет собой три прямые линии, пересечение которых дает искомые величины. Эти два метода дают достаточно близкие результаты. Для рассматриваемого кристалла теоголата свинца величина e_s^*/z_{eff} также укладывается в зависимость $\epsilon_\infty - 1$, полученную для многих материалов [5]. Одновременно с этим для оценки эффективного заряда ионов использовались величины, поделенные на z_0 , которые равны 2, 3 и 2 для атомов A , B и X соответственно в кристаллах HgIn_2S_4 , CdIn_2S_4 и в других тройных полупроводниковых кристаллах [7]. Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что эффективные заряды e_s^*/z_{eff} и e_s^*/ze для поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ больше, чем для поляризации $\mathbf{E} \perp c$. Поведение относительного эффективного заряда z/z_{eff} для обеих поляризаций аналогичное. Борновский эффективный заряд имеет обратную зависимость, так как параметры осцилляторов в поляризациях $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ также различаются. Следовательно, выражения (1)—(3) дают различные эффективные заряды анионов и катионов в обеих поляризациях. Анионы S и ионы Pb и Ga в поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ имеют большую ионность, чем в поляризации $\mathbf{E} \perp c$, т. е. при ориентации поля световой волны параллельно оси c все ионы поляризуются электрическим полем этой волны слабее, чем при $\mathbf{E} \perp c$ и, следовательно, дают меньший вход в диэлектрическую постоянную вещества. Одновременно следует отметить, что из трех видов зарядов (Pb, Ga и S) ионность серы наименьшая, а ионность галлия наибольшая в обеих поляризациях. Все это свидетельствует о сильной анизотропии химической связи в этом материале.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Peters T. E., Baglio J. A. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. N 2. P. 230—236.
[2] Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М., 1984. 232 с.

- [3] Гинзбург В. Л., Гольдберг У. И., Головки В. А. и др. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М., 1990. 414 с.
- [4] Сусликов Л. М., Герасименко В. С., Сливка В. Ю. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. В. 4. С. 789—795.
- [5] Wakamura K., Ogawa T., Arai T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 2 (19—3). P. 249—254.
- [6] Wakaki, Moriaki // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 11. P. 1471—1474.
- [7] Lutz H. D., Waschenbach G., Kliche G., Hacuseler H. // J. Sol. Chem. 1983. V. 48. P. 196—208.

Жишинецкий политехнический
институт им. С. Лазо

Получена 14.05.1991
Принята к печати 17.05.1991
