

09

## Влияние температуры на спектры комбинационного рассеяния света в монокристалле FeS<sub>2</sub> со структурой пирита

© А.Н. Утюж

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

E-mail: anatu@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2014 г.)

Проведено исследование КРС в природном монокристалле FeS<sub>2</sub> со структурой пирита в интервале температур 80–300 К. При нормальных условиях ( $T = 23^\circ\text{C}$ ) наблюдались все пять КРС-активных мод  $E_g$ ,  $T_g(1)$ ,  $T_g(2)$ ,  $A_g$ ,  $T_g(3)$ . Влияние температуры на спектры КРС изучали в конфигурации  $HH$  (поляризации падающего и рассеянного излучения параллельны), позволяющей регистрировать наиболее сильные линии спектра  $A_g$  и  $E_g$ . Ширины мод  $E_g$  и  $A_g$  оказались существенно меньшими приводимых в литературе. Зависимости от температуры частот и ширин (FWHM) мод  $A_g$  и  $E_g$  хорошо аппроксимируются моделью Клеменса, описывающей трехфононный механизм рассеяния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00376-а).

### 1. Введение

FeS<sub>2</sub> со структурой пирита представляет собой один из наиболее распространенных сульфидных минералов. Интерес геофизиков к свойствам этого минерала связан с возможной ролью системы Fe–S в формировании ядра Земли. Проведенные эксперименты по статическому и ударному сжатию до 50 GPa и до 320 GPa соответственно показали, что пирит не испытывает каких-либо структурных фазовых переходов в указанном диапазоне давлений [1]. Дихалькогениды переходных металлов кристаллизуются в нескольких типах структур: слоистых структурах (CdI<sub>2</sub>), структурах пирита, марказита, структурах типа IrSe<sub>2</sub> и PdS<sub>2</sub>. Семейство соединений со структурой пирита весьма обширно: MnS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, CuS<sub>2</sub>, ZnS<sub>2</sub>, RuS<sub>2</sub>, CoSe<sub>2</sub>, CuSe<sub>2</sub>, RuSe<sub>2</sub> и др. В ряду соединений  $MS_2$ , где  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ , возрастающая концентрация  $d$ -электронов приводит к монотонному росту размеров элементарной ячейки и эволюции их электрических и магнитных свойств [2].

Возможность использования FeS<sub>2</sub> как материала солнечных батарей стимулировала многочисленные теоретические и экспериментальные исследования его электронных свойств [3,4]. Как оказалось, FeS<sub>2</sub> в структуре пирита является полупроводником с непрямой щелью около 0.9 eV [5]. Считается, что электронные свойства пирита FeS<sub>2</sub> и, по-видимому, других аналогичных соединений связаны с характером  $M$ – $S$  и  $S$ – $S$  химических связей [3]. Свойства связей могут быть исследованы методами колебательной спектроскопии и с помощью неупругого рассеяния нейтронов, что собственно и было сделано для случая пирита FeS<sub>2</sub>. Все фононные частоты пирита были определены при нормальных условиях методами ИК [6], КРС [2,7,8] и нейтронной [9] спектроскопии.

Эти экспериментальные данные анализировались и моделировались расчетами с использованием межатом-

ных потенциалов [6,9,10]. Расчеты в рамках модели поляризуемых ионов [11] воспроизвели наблюдаемые фононные частоты (т.е. КРС- и ИК-активные моды) с погрешностью менее  $3\text{ cm}^{-1}$ . В недавней работе [4] рассчитаны колебательные частоты пирита в зависимости от давления в приближении функционала плотности. Эта работа представляет собой первое детальное исследование фононных частот и их зависимостей от давления в пирите методом, основанным на „первых принципах“. Интервал давлений был ограничен предполагаемым переходом FeS<sub>2</sub> в металлическую фазу в окрестности 180 GPa [4].

В большинстве экспериментальных исследований КРС в FeS<sub>2</sub> наблюдались только три моды, при заметном нагреве образца из-за поглощения лазерного света [2,12]. Полный спектр КРС FeS<sub>2</sub> при нормальных условиях был получен в результате поляризованных измерений в четырех конфигурациях рассеяния [7]. В настоящей работе мы представляем исследование КРС в FeS<sub>2</sub> со структурой пирита в интервале температур 80–300 К. Ранее мы исследовали спектры комбинационного рассеяния света half-metal CoS<sub>2</sub> со структурой пирита в интервале температур 10–300 К [13]. Аномалии, обнаруженные на зависимостях частоты и ширины моды  $A_g$  CoS<sub>2</sub> от температуры, объясняются в работе [14] электронными межзонными переходами, на которые влияет ферромагнитное упорядочение. Сравнение результатов, полученных для FeS<sub>2</sub> и CoS<sub>2</sub>, помогает оценить влияние различных факторов на появление аномалий на зависимостях частот и ширин рамановских (КРС) мод от температуры.

### 2. Структура кристалла и фононный спектр

Симметрия структуры пирита описывается пространственной группой  $T_h^6$  (Pa3). Решетка Браве явля-

ется простой кубической с ребром куба для  $\text{FeS}_2$   $a = 5.4160(2)$  Å. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, т.е. 12 атомов — четыре атома железа и восемь атомов серы. Атомы железа занимают места гранецентрированной кубической подрешетки, а атомы серы образуют пары-гантели, ориентированные по направлениям  $\langle 111 \rangle$ . Центры пар  $\text{S}_2$  расположены на серединах ребер и в центре элементарной ячейки. В этом отношении структуру пирита можно назвать подобной структуре  $\text{NaCl}$ . Соответственно фононный спектр  $\text{FeS}_2$  состоит из 36 ветвей. Распределение фононов по типам симметрии точечной группы  $T_h(m3)$  дает в центре зоны Бриллюэна 36 нормальных мод колебаний [10]

$$\Gamma = A_g + E_g(2) + 3T_g(3) + 2A_u + 2E_u(2) + 6T_u(3). \quad (1)$$

Наличие инверсионной симметрии разделяет все моды в точке  $\Gamma$  на четные и нечетные. Четные моды — полностью симметричная мода  $A_g$ , мода  $E_g$  и три моды  $T_g$  являются КРС-активными в спектре первого порядка. Нечетные моды делятся на  $5T_u$  активные в спектре инфракрасного отражения, оптически неактивные (silent)  $2A_u + 2E_u(2)$  и акустические  $T_u$ . КРС-активные моды связаны с движениями только атомов серы и, следовательно, дают информацию о силах, определяющих колебания растяжения и крутильные движения пар  $\text{S}_2$ . Типы колебаний, соответствующие пяти КРС — активным фононным модам  $\text{CoS}_2$ , описаны в работе [10]. Мода  $A_g$  соответствует колебаниям растяжения пар атомов серы в фазе, мода  $E_g$  — либрационным (крутильным) колебаниям пар  $\text{S-S}$ .

### 3. Методика эксперимента

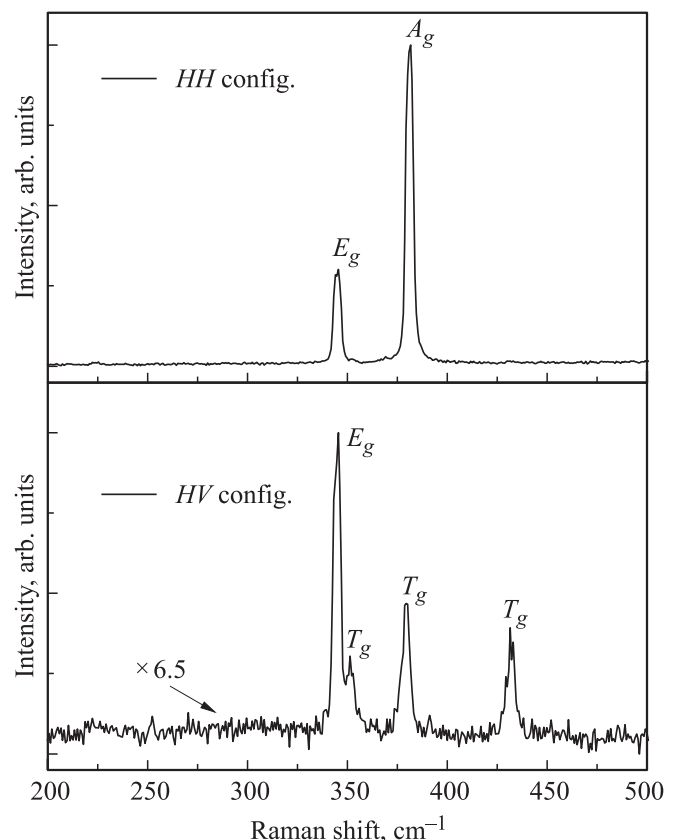
Измерения КРС были выполнены на образцах природных монокристаллов  $\text{FeS}_2$ . Использовали образцы со свежими сколами, приклеенные к медной подложке для обеспечения теплоотвода.

Микро-рамановские спектры при комнатной температуре были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа Olympus BX51, оснащенного объективом  $50\times$ . Для возбуждения спектров КРС использовался аргоновый лазер Spectra Physics Stabilite 2017 с  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm. Спектры регистрировали тройным спектрометром TriVista 555 Princeton Instruments, оснащенный CCD матрицей, охлаждаемой жидким азотом. Измерения при комнатной температуре были проведены в конфигурациях  $HH$  (поляризации падающего и рассеянного излучения параллельны) и  $HV$  (эти поляризации перпендикулярны) со спектральной шириной щели, равной  $2.8 \text{ cm}^{-1}$ . Для оценки возможного влияния нагрева образца лазерным излучением были проведены измерения спектров в диапазоне мощностей на образце от 1 до 15 mW. В дальнейших измерениях использовались мощности излучения, не вызывающие регистрируемого нагрева образцов. Обычно мощность излучения на образце составляла около 4 mW.

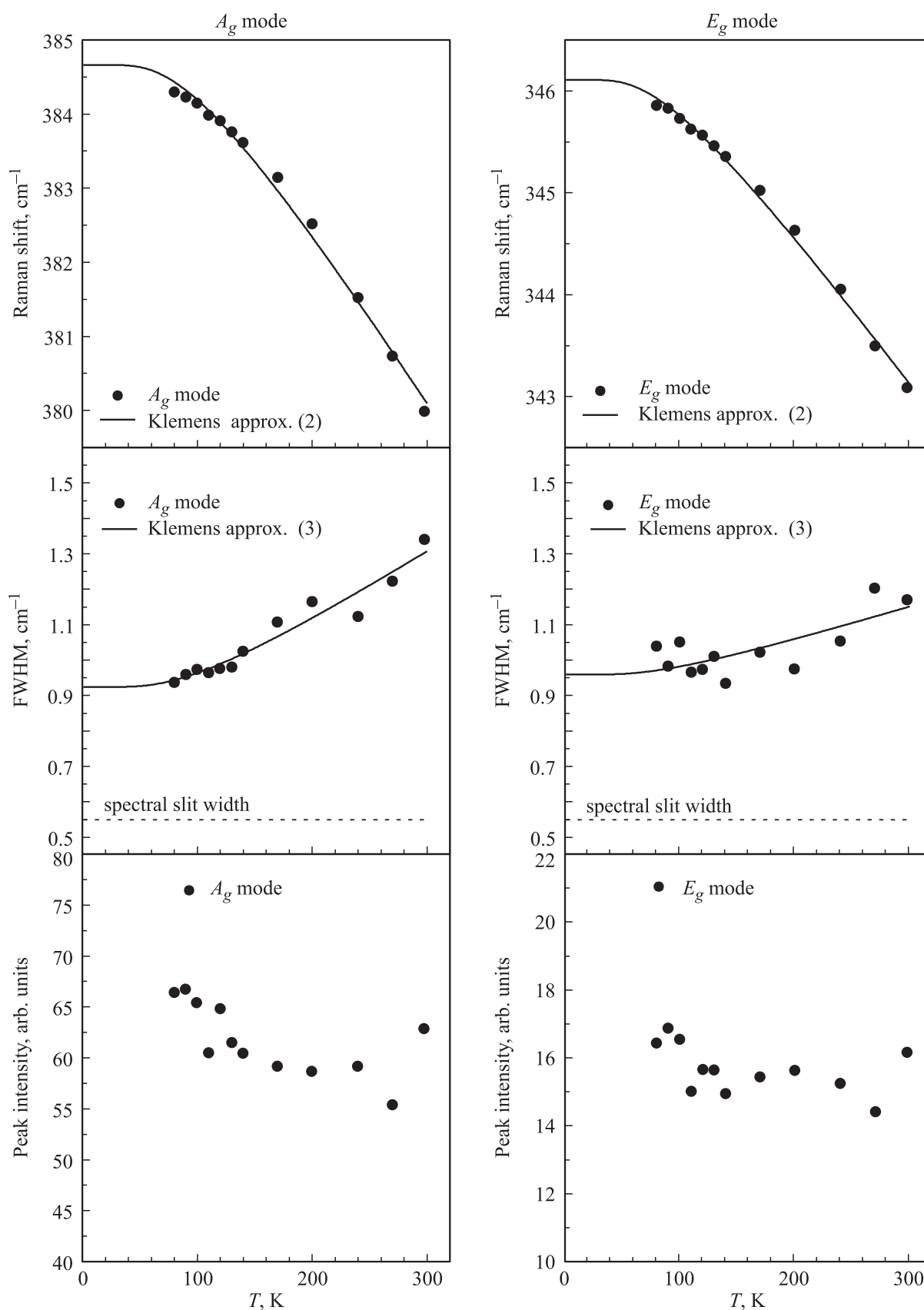
Измерения зависимости спектров  $\text{FeS}_2$  от температуры были выполнены с использованием криосистемы Linkam THMS600, низкотемпературный столик которой был закреплен в микроскопе Olympus BX51. Микроскоп, оснащенный объективом  $50\times$ , обеспечивал фокусировку возбуждающего лазерного излучения на образце и сбор излучения комбинационного рассеяния. Измерения проведены в интервале температур 80–300 K в геометрии обратного рассеяния и конфигурации  $HH$ , при которой наблюдаются только наиболее сильные линии рамановского спектра  $\text{FeS}_2$  —  $A_g$  и  $E_g$ . Измерения выполнены со спектральной шириной щели, равной  $2.8$  и  $0.55 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4. Результаты измерений

Результаты измерения спектров КРС монокристаллов  $\text{FeS}_2$  приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1. На рис. 1 представлены спектры КРС, соответствующие температуре  $T = 23^\circ\text{C}$ . Спектры получены в геометрии обратного рассеяния, конфигурациях  $HH$  и  $HV$  при использовании возбуждения излучением аргонового лазера с  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm и мощностью на образце 4.5 mW. Для



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния  $\text{FeS}_2$  при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ) в геометрии обратного рассеяния при конфигурациях  $HH$  и  $HV$ . Измерения выполнены при возбуждении излучением аргонового лазера с  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm и мощности на образце 4.5 mW. Интенсивность спектра, полученного в конфигурации  $HV$ , умножена на 6.5 для наглядности.



**Рис. 2.** Зависимости от температуры частот, ширины (*FWHM*) и интенсивностей рамановских мод *A<sub>g</sub>* и *E<sub>g</sub>* пирита FeS<sub>2</sub> в конфигурации *HH*. Линиями представлена аппроксимация экспериментальных данных уравнениями (2) и (3) по Клеменсу.

**Таблица 1.** Частоты  $\omega_i$  и ширины ( $FWHM$ ) рамановских линий  $FeS_2$  при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

Настоящая работа		[7]			[8]	
$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$FWHM, \text{cm}^{-1}$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	Симметрия	Тип колебаний пары S–S	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$FWHM, \text{cm}^{-1}$
343.1	1.2	343	$E_g$	Либрации	344	3.2
350.0	< 2.8	350	$T_g(1)$	Либрации и растяжения	350	2.7
378.5	4.4	377	$T_g(2)$	Растяжения не в фазе		
380.0	1.4	379	$A_g$	Растяжения в фазе	379	4.5
431.4	4.5	430	$T_g(3)$	Либрации и растяжения	430	4.8

идентификации рамановских мод  $FeS_2$  использовались результаты поляризованных измерений Фогта и др. [7]. Поскольку в конфигурации  $HN$  должны наблюдаться только линии  $A_g$  и  $E_g$ , а в конфигурации  $HV$  линии  $E_g$  и  $3T_g$ , это позволило идентифицировать все пять линий КРС, активных в образцах  $FeS_2$  (см. табл. 1).

Влияние температуры на спектры комбинационного рассеяния изучали в конфигурации  $HN$ , которая позволяла наблюдать наиболее сильные линии спектра  $A_g$  и  $E_g$ , соответствующие разным типам колебаний пар атомов S–S. Первый цикл измерений рамановских спектров  $FeS_2$  в диапазоне температур 80–300 К дал значения частот мод  $A_g$  и  $E_g$  в исследованном диапазоне температур, и при этом значения ширины ( $FWHM$ ) линий  $A_g$  и  $E_g$  для всех температур были практически постоянными — около  $2.8 \text{ cm}^{-1}$ , что равнялось спектральной ширине щели. Окончательные измерения были проведены в конфигурации сложения дисперсии всех трех ступеней спектрометра TriVista, что позволило достигнуть значения спектральной ширины щели  $0.55 \text{ cm}^{-1}$  и получить достоверные данные для частот и  $FWHM$  наиболее интенсивных фононных линий  $A_g$  и  $E_g$ . Полученные спектры были аппроксимированы набором лоренцианов. Результаты полученные в этом цикле измерений для зависимостей от температуры частот, ширины и интенсивностей рамановских мод  $A_g$  и  $E_g$  представлены на рис. 2.

## 5. Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены частоты и ширины ( $FWHM$ ) всех пяти рамановских линий  $FeS_2$ , измеренные при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ). Значения частот рамановских мод хорошо согласуются со значениями, полученными ранее [7,8]. Значения ширины линий  $T_g(1)$  и  $T_g(3)$  хорошо согласуются с данными [8]. Ширины линий  $A_g$  и  $E_g$  при использовании максимального разрешения спектрометра оказались значительно меньше, чем в предшествующих работах.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения частот, ширины и интенсивностей фононных линий мод  $A_g$

и  $E_g$ , полученные в интервале температур 80–300 К. Набор рамановских линий  $FeS_2$  в диапазоне температур 80–300 К не меняется, следовательно, не наблюдается признаков структурных фазовых переходов. При понижении температуры от 300 до 80 К энергия моды  $A_g$  возрастает на 1.2%, а моды  $E_g$  — на 0.9%. Ширины фононных линий  $A_g$  и  $E_g$  при понижении температуры плавно уменьшаются без каких-либо особенностей. Интенсивности наблюдаемых мод  $A_g$  и  $E_g$ , представленные на рис. 2, в исследованном интервале температур 80–300 К и при  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  ощутимо не изменяются.

На этом же рисунке линиями представлены аппроксимации экспериментальных частот и ширины выражениями, соответствующими ангармоническому распаду оптических фононов для нормальных кристаллов без фазовых переходов. Мы использовали зависимости  $\omega(T)$  и  $FWHM(T)$ , определяемые вкладом в фонон-фононное рассеяние, описываемым как распад оптического фонона соответствующего  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна на два акустических фонона с противоположными импульсами и принадлежащими одной и той же ветви (модель Клеменса) [15]. Зависимость сдвига рамановской частоты от температуры описывается выражением

$$\omega(T) = \omega_0 - A \left[ 2 / (\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1) \right], \quad (2)$$

где параметры соответствуют:  $\omega_0$  — энергии фонона в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна при  $T = 0$ ;  $A$  — ангармоническому коэффициенту третьего порядка. Функция  $\omega(T)$ , представленная сплошной линией на рис. 2, удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные точки мод  $A_g$  и  $E_g$  в диапазоне 80–300 К. Значения параметров аппроксимации приведены в табл. 2. Зависимость ширины рамановской линии от температуры описывается выражением

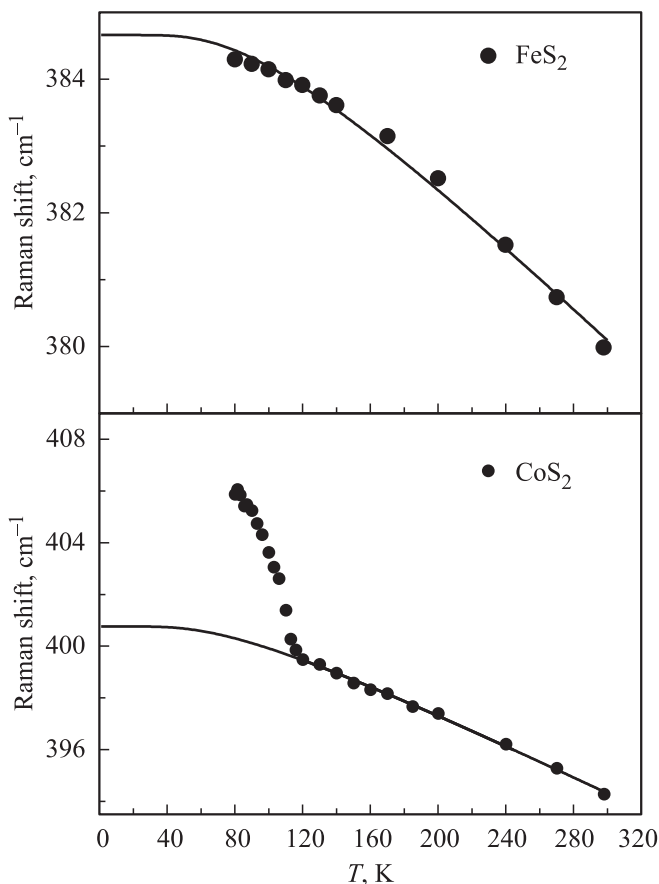
$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + B \left[ 2 / (\exp(\hbar\omega_0/2k_B T) - 1) \right], \quad (3)$$

где параметры соответствуют:  $\Gamma_0$  — ширине линии при  $T = 0$ ;  $B$  — ангармоническому коэффициенту, а  $\omega_0$  — приведенной в табл. 2 энергии фонона в точке  $\Gamma$  зоны

**Таблица 2.** Параметры уравнений (2) и (3), аппроксимирующих экспериментальные данные для частот  $\omega$  и ширин ( $FWHM$ ) рамановских мод  $A_g$  и  $E_g$  образцов пирита FeS<sub>2</sub> в интервале температур 80–300 К

$A_g$		$E_g$	
$\omega(T)$	$\Gamma(T)$	$\omega(T)$	$\Gamma(T)$
$\omega_0 = 384.66$	$\Gamma_0 = 0.924$	$\omega_0 = 346.11$	$\Gamma_0 = 0.959$
$A = 3.42$	$D = 0.286$	$A = 1.91$	$D = 0.123$
	$\omega_0 = 384.66$		$\omega_0 = 346.11$

Бриллюэна при  $T = 0$ , полученной при аппроксимации экспериментальных данных выражением (2). Функция  $\Gamma(T)$ , представленная сплошной линией на рис. 2, удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные точки мод  $A_g$  и  $E_g$  в диапазоне 80–300 К. Значения параметров этой аппроксимации также приведены в табл. 2. Малые ширины линий  $A_g$  и  $E_g$  свидетельствуют о слабом уширении, связанном с дефектами, т.е. о хорошем качестве нашего образца FeS<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Сравнение зависимостей от температуры частоты моды  $A_g$  для соединений CoS<sub>2</sub> и FeS<sub>2</sub> со структурой пирита, полученных в наших измерениях в интервале 80–300 К, в конфигурации  $HH$ . Линиями представлены аппроксимации экспериментальных данных по Клеменсу.

Относительные интенсивности мод в спектре FeS<sub>2</sub> могут изменяться в зависимости от геометрии рассеяния, использования различных  $\lambda_{\text{exc}}$  лазера и изменения зонной щели FeS<sub>2</sub> при изменении давления. Интенсивность моды  $A_g$  растет на порядок при перестройке возбуждающего КРС аргонового лазера с 514.5 нм на 454.6 нм [16]. Увеличение гидростатического давления до 51 ГПа при использовании  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  нм приводит к повышению на порядок отношения интенсивностей мод  $A_g/E_g$  в спектре FeS<sub>2</sub> [9]. Наши данные для интенсивностей наблюдаемых мод  $A_g$  и  $E_g$ , представленные на рис. 2, позволяют сделать вывод, что в пределах погрешности определения интенсивностей отношение  $I(A_g/E_g)$  в исследованном интервале температур 80–300 К и при  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  нм ощутимо не изменяется. Последнее означает, что в наших условиях не реализуется межзонное резонансное рассеяние, наблюдаемое в работах [8,16].

На рис. 3 представлено сравнение зависимостей от температуры частот моды  $A_g$  для соединений CoS<sub>2</sub> и FeS<sub>2</sub> со структурами пирита, полученных в наших измерениях [13] в интервале 80–300 К. Для FeS<sub>2</sub> зависимость частоты  $A_g$  хорошо описывается выражением Клеменса для фонон-фононного распада третьего порядка. Для CoS<sub>2</sub> аппроксимация по Клеменсу хорошо описывает экспериментальные точки в интервале от 300 К до температуры перехода в ферромагнитное состояние — 122 К, при более низких температурах на зависимости  $\omega(T)$  наблюдается аномалия, которая может быть объяснена электрон-фононным взаимодействием [14].

## 6. Заключение

На образцах природного монокристалла FeS<sub>2</sub> при нормальном давлении и  $T = 23^\circ\text{C}$  наблюдались все пять КРС-активных мод  $E_g$ ,  $T_g(1)$ ,  $T_g(2)$ ,  $A_g$ ,  $T_g(3)$ , соответствующих структуре пирита. Значения частот рамановских мод хорошо согласуются с литературными данными. Ширины линий  $A_g$  и  $E_g$  при использовании максимального разрешения спектрометра (спектральная ширина щели равнялась  $0.55 \text{ cm}^{-1}$ ) оказались значительно меньше, чем в предшествующих работах. Малые ширины мод  $E_g$  и  $A_g$  указывают также на высокое качество исследованных монокристаллов.

Проведено КРС-исследование FeS<sub>2</sub> со структурой пирита в интервале температур 80–300 К. Зависимости от температуры частот и ширин ( $FWHM$ ) мод  $A_g$  и  $E_g$  для FeS<sub>2</sub> хорошо аппроксимируются зависимостями Клеменса, описывающими трехфононный механизм фонон-фононного рассеяния.

Результаты, полученные для полупроводникового пирита FeS<sub>2</sub>, с фонон-фононным механизмом рассеяния использованы как базовые при сопоставлении с более сложным half-metal пиритом CoS<sub>2</sub>, который при 122 К испытывает фазовый переход в ферромагнитное состояние. В этом случае мы наблюдаем при  $T < 122$  К аномальную зависимость рамановской частоты  $A_g$  от температуры, которую можно объяснить электрон-фононным

взаимодействием. В случае  $\text{FeS}_2$  мы не наблюдаем никаких аномалий на зависимости рамановской частоты  $A_g$  от температуры.

Автор благодарит С.Г. Ляпина за помощь в проведении измерений и С.М. Стишова за предоставленный образец  $\text{FeS}_2$ , постоянный интерес к работе и полезные предложения.

## Список литературы

- [1] T.J. Ahrens, R. Jeanloz. *J. Geophys. Res.* **92**, 10363 (1987).
- [2] E. Anastassakis, C.H. Perry. *J. Chem. Phys.* **64**, 3604 (1976).
- [3] P. Cervantes, Z. Slanic, F. Bridges, E. Knittle, Q. Williams. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1927 (2002).
- [4] M. Blanchard, M. Alfredsson, J. Brodholt, G.D. Price, K. Wright, C.R.A. Catlow. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22 067 (2005).
- [5] I.J. Ferrer, D.M. Nevskaja, C. de las Heras, C. Sanchez. *Solid State Commun.* **74**, 913 (1990).
- [6] J.L. Verble, R.F. Wallis. *Phys. Rev.* **182**, 783 (1969).
- [7] H. Vogt, T. Chattopadhyay, H.J. Stolz. *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 869 (1983).
- [8] A.K. Kleppe, A.P. Jephcoat. *Mineral. Mag.* **68**, 433 (2004).
- [9] W. Buhner, E. Lafougere, H. Lutz. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1557 (1993).
- [10] C. Sourisseau, R. Cavagnat, M. Fouassier. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 537 (1991).
- [11] H.D. Lutz, J. Zmischer. *J. Phys. Chem. Miner.* **23**, 497 (1996).
- [12] T.P. Mernagh, A.G. Trudu. *Chem. Geol.* **103**, 113 (1993).
- [13] S.G. Lyapin, A.N. Utyuzh, A.E. Petrova, A.P. Novikov, T.A. Lograsso, S.M. Stishov. *arXiv cond-mat.1402.5785v1* (2014).
- [14] L.A. Falkovsky. *Phys. Rev. B* **88**, 155 135 (2013).
- [15] M.S. Liu, L.A. Bursill, S. Prawer, R. Beserman. *Phys. Rev. B* **61**, 3391 (2000).
- [16] R.M. Macfarlane, S. Ushioda, K.W. Blazey. *Solid State Commun.* **14**, 851 (1974).