

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИТИПОВ СОЕДИНЕНИЙ $Zn_mIn_2S_{3+m}$

Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Львин В. Э, Доника Ф. Г.

Исследованы спектры рамановского рассеяния, ИК отражения кристаллов  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$ ,  $Zn_3In_2S_6$  и их политипов. Полученные экспериментальные спектры свидетельствуют о наличии двухпакетного политипа в  $ZnIn_2S_4$  и двух-, трех- и четырехпакетных политипов в  $Zn_3In_2S_6$ . Объяснены особенности колебательных спектров различием структурного положения атомов In и Zn в пустотах тетраэдрических и октаэдрических упаковок во всех трех материалах.

Физико-химическими и рентгеновскими методами показано наличие в системе  $ZnS-In_2S_3$  трех соединений  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$  и  $Zn_3In_2S_6$  [1]. Каждое из этих соединений образует множество политипных модификаций, в основе которых лежат четырех-, пяти- и шестислойные пакеты плотно упакованных слоев атомов серы. Из рассматриваемых соединений только для  $ZnIn_2S_4$  исследованы колебательные спектры, комбинационное рассеяние и ИК спектры отражения [2-7], которые не полностью согласуются, так как в процессе роста из газовой фазы могут образоваться кристаллы разных простых и сросшихся политипных модификаций. Однако в каждом соединении существует набор одинаковых атомных слоев серы, цинка и индия, по-разному чередующихся в пакетах [1].

В данной работе исследована динамика кристаллической решетки полупроводниковых соединений  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$ ,  $Zn_3In_2S_6$  и их политипов. Исследовались кристаллы, полученные из газовой фазы и отобранные рентгеноструктурным методом. Образцы имели пластинчатую форму, некоторые из них достигали площади  $9\text{ см}^2$ . Спектры измерены на спектрометре ДФС-32 с регистрацией спектров в режиме счета фотонов. ИК спектры измерены на установках Specord M-80 и КСДИ-82. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследовались в 90-градусной геометрии (так как именно в этой геометрии опыта меньше рассеяния света).

В основе  $ZnIn_2S_4$  лежит четырехслойный пакет с плотной упаковкой атомов серы, в пустотах которой послойно расположены атомы Zn и In (рис. 1). Структура  $Zn_2In_2S_5$  описывается пятислойным пакетом плотно упакованных атомов серы, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой расположены два атома Zn и два атома In. Структура  $Zn_3In_2S_6$ , так же как и предыдущие соединения, слоистая. Ее основой служит шестислойная гексагональная упаковка атомов серы, образующая самостоятельный шестислойный пакет. Один атом In заполняет октаэдрические пустоты между третьим и четвертым слоями атомов серы. Три атома Zn и один атом In заполняют тетраэдрические пустоты в разных слоях атомов серы (фрагменты кристаллической решетки показаны на рис. 1).

На рис. 2 представлены спектры КР кристаллов  $In_2S_3$ ,  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$  и  $Zn_3In_2S_6$ . Частоты фононов симметрии  $A_1$  приведены в таблице. В высокоэнергетической области в тройных кристаллах наблюдается группа из трех-четырёх линий, частоты которых различаются от соединения к соединению. В кристаллах  $ZnIn_2S_4$  выделяются линии 348, 379 и 425, в  $Zn_2In_2S_5$  — 349, 381, 400, в  $Zn_3In_2S_6$  — 328, 355, 376, 390  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 2, а представлен спектр комбинационного рассеяния  $In_2S_3$  в высокоэнергетической области, в которой на-

блюдаются пики 311, 329 и 372  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные внутренними колебаниями связей S—S.

Высокочастотные пики (328—425  $\text{см}^{-1}$ ) в тройных кристаллах формируются колебаниями молекул S—S и Zn—S. Расстояние между атомами S—S равно

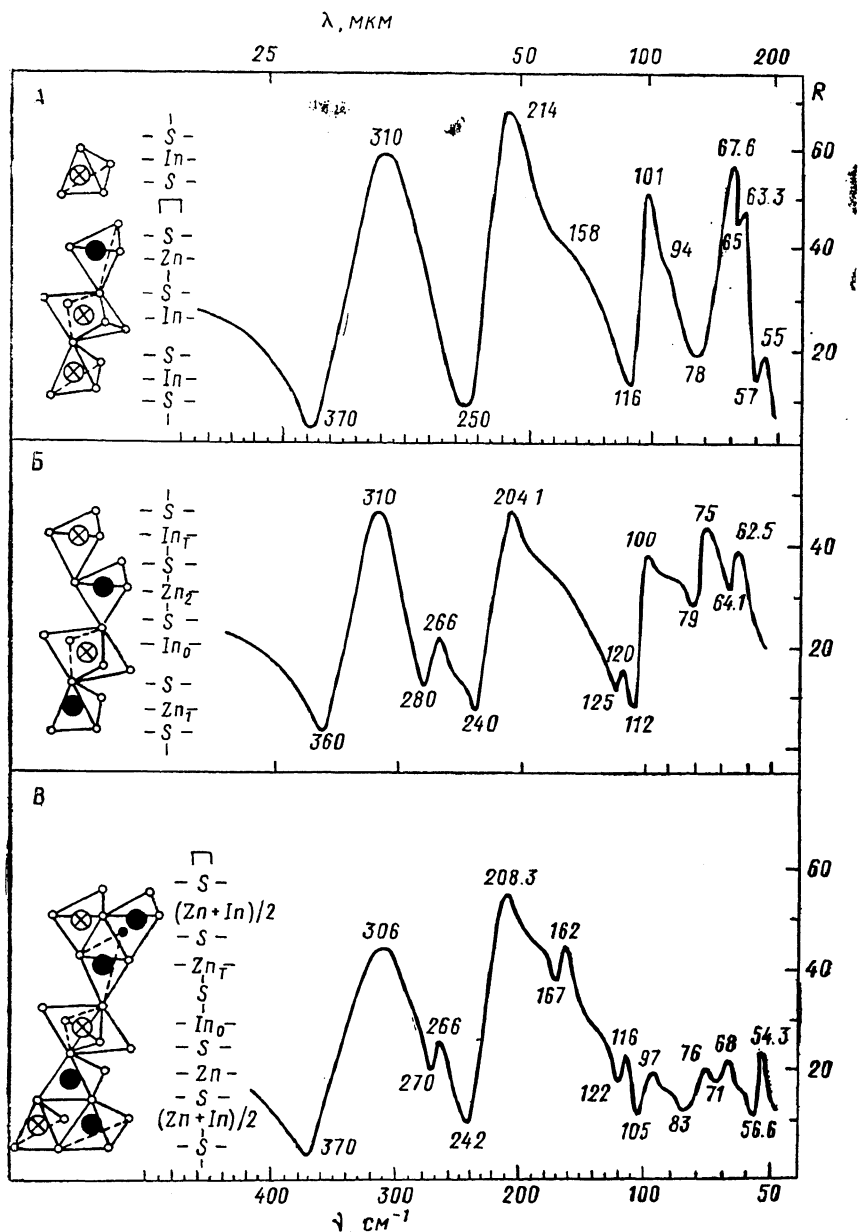


Рис. 1. Спектры ИК отражения кристаллов ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (A), Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (B), Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (B) и фрагменты упаковок атомов в элементарных ячейках этих соединений.

3.05 в тетраэдрах и 3.52  $\text{Å}$  в октаэдрах. Причем общими для всех трех кристаллов являются фрагменты S—S в октаэдрах, а колебания S—S в тетраэдрах будут иметь разные частоты в зависимости от заполнения тетраэдра атомами Zn или In. Расстояние S—S между слоями, не заполненными катионами, составляет 3.70  $\text{Å}$ , что равно сумме ван-дер-ваальсовских радиусов серы. Расстояние S—S 3.52  $\text{Å}$  в индиевых октаэдрах является намного меньшим удвоенного ионного радиуса (1.84  $\text{Å}$ ) атомов серы. По-видимому, логично предположить,

что наиболее высокочастотные колебания соответствуют молекулам с меньшими межатомными расстояниями. Частоты 425 в  $ZnIn_2S_4$ , 400 в  $Zn_2In_2S_5$  и 390  $cm^{-1}$  в  $Zn_3In_2S_6$  соответствуют колебаниям S—S с межатомным расстоянием 3.05 Å. Частоты 372, 379, 381 и 377  $cm^{-1}$  в наших соединениях (см. таблицу) обусловлены

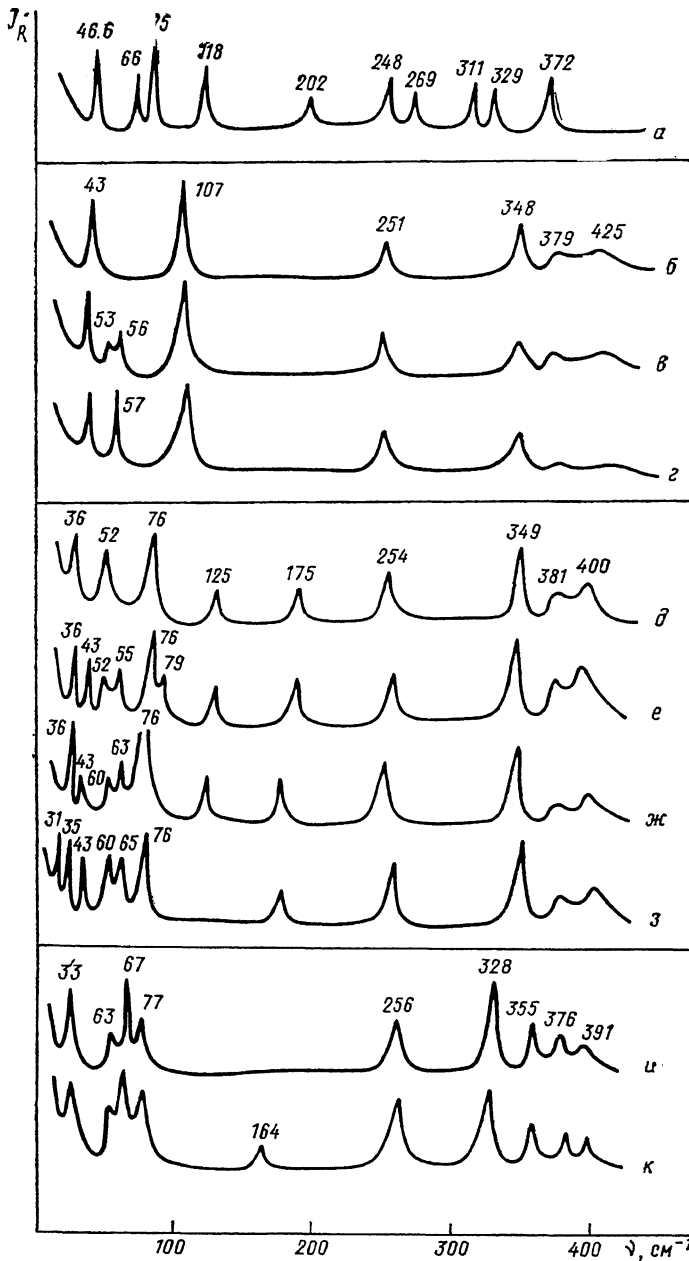


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния кристаллов  $In_2S_3$  (а),  $ZnIn_2S_4$  (б—г),  $Zn_2In_2S_5$  (д—ж) и  $Zn_3In_2S_6$  (и, к).

колебаниями S—S в октаэдрах с межатомным расстоянием 3.52 Å. Частоты 348 в  $ZnIn_2S_4$ , 349 в  $Zn_2In_2S_5$  и 355  $cm^{-1}$  в  $Zn_3In_2S_6$  наиболее близко совпадают с частотой колебаний молекул Zn—S в соединении ZnS, которая равна 348  $cm^{-1}$  (LO).

В области меньших энергий наблюдаются полосы при 251, 256 и 254  $cm^{-1}$  соответственно для  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$  и  $Zn_3In_2S_6$ . Как видно, во всех трех соединениях в этой области содержатся идентичные полосы, незначительно различающиеся

Частоты рамановских спектров в кристаллах  
 $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$

$\text{In}_2\text{S}_3$	$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$	$\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	Литературные данные $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$		
				[ $^{\circ}$ ] 80 К	[ $^{\circ}$ ] 80 К	[ $^{\circ}$ ]
372	425	400	391	376	376	358
	379	381	376		365	
329	348	349	355	345	350, 325	308, 313
	311		328	345	304	
269				275	274	246, 249
248	251	254	256	256	253	
202		175	164	224	232	103
118		125		187	190	
75	107	76, 79	77	74	103	74, 73
66			67		74	
46.6	57	60, 63, 65	62			40
	53, 56, 57	55, 52				
	43	43—42				
		35—36	32			

чающиеся по частоте. Эти полосы обусловлены колебаниями In—S в слоях. В соединении  $\text{In}_2\text{S}_3$  также обнаруживаются колебания при 269 и 248  $\text{см}^{-1}$ . Последняя (т. е. 248  $\text{см}^{-1}$ ) является аналогом обсуждаемых полос 251—256 в тройных кристаллах. Полоса 269  $\text{см}^{-1}$ , которая существует в  $\text{In}_2\text{S}_3$ , проявляется в ИК спектрах кристаллов  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ , чем подтверждается природа этих пиков со связями S—S. В соединении  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_6$  обнаруживаются полосы 175 и 126  $\text{см}^{-1}$ , которые отсутствуют в двух других соединениях. Эти частоты мы связываем с колебаниями In—S, в которых связь  $\text{Zn}_2$ —S нарушила симметрию в пятислойных пакетах относительно октаэдрической сетки ( $\text{In}_0$ ). Эта особенность имеет место только в кристаллах  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ . В кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  выделяются колебания при 202 и 118  $\text{см}^{-1}$ , которые, возможно, обусловлены этими же молекулами. В кристаллах  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  в некоторых поли типах (рис. 2, кривая  $\kappa$ ) наблюдается слабый пик при 164  $\text{см}^{-1}$ , который проявляется также и в ИК спектрах при 162  $\text{см}^{-1}$ .

Полоса 107  $\text{см}^{-1}$  обнаруживается только в кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Сопоставление упаковок  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  с упаковками двух других соединений свидетельствует о том, что только в этом материале имеются слои серы, расположенные между двумя слоями In. Поэтому полосу 107  $\text{см}^{-1}$  мы связываем с колебаниями молекул  $\text{In}_n$ —S. В кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  межатомное расстояние In—S 2.62 Å в октаэдрах почти равно сумме ионных радиусов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$ . В индиевых тетраэдрах соотношение межатомных расстояний  $\text{In—S}_{\text{верт}}$  2.46 Å ( $r_{\text{In}}+r_{\text{S}}$ )=1.44+1.04=2.48 Å. Расстояние  $\text{In—S}_{\text{осн}}$  2.36 Å меньше суммы тетраэдрических радиусов. В кристаллах  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  в тетраэдрах расстояние  $\text{Zn—S}_{\text{верт}}$  2.46 Å совпадает с аналогичным расстоянием в структурах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Межатомные расстояния в  $\text{In—S}_{\text{верт}}$  2.4 Å несколько больше аналогичного расстояния в  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . В кристаллах  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  содержатся слои с тетраэдрами In и Zn. Таким образом, связи In—S в каждом кристалле отличаются своими параметрами друг от друга и от параметров  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Последнее происходит из-за различия в частотах колебаний, обусловленных In—S.

В более низкочастотной области в кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  проявляются узкая линия при 43  $\text{см}^{-1}$  и полосы при 53, 57  $\text{см}^{-1}$ , положение и форма которых изменяются в различных кристаллах этого соединения. На рис. 2 представлены спектры для трех образцов. Такое различие спектров обусловлено существованием различных политипных модификаций, образующих длинопериодные ячейки. В основе структур политипов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  лежат четырехслойные пакеты со

следующими упаковками атомов серы: ... (АВАВ) ... (АВАС) ... (АВСА) ..., с одинаковым порядком заполнения тетраэдрических и октаэдрических пустот атомами цинка и индия.

Межатомные расстояния (S—S) в пакетах, образующих структуры различных политипов  $ZnIn_2S_4$ , не различаются, следовательно, и упаковка атомов серы в них искажена одинаково. Колебания, обусловленные этими связями, не меняются от политипа к политипу. К таким колебаниям относятся, как уже отмечалось, высокоэнергетические полосы. Различия упаковок в пакетах политипов  $ZnIn_2S_4$  приводят к изменениям частоты и интенсивности линий в интервале  $53, 57 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривые б—г). Эти колебания мы считаем межслоевыми, причем различия в интенсивности полос  $53, 57 \text{ см}^{-1}$ , возможно, связаны с нарушением упаковки атомов в тетраэдрах. Полосы  $53$  и  $57 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются в кристаллах как  $ZnIn_2S_4$  (рис. 2, кривые б—г), так и  $Zn_3In_2S_6$  (рис. 2, д—е). Это свидетельствует о том, что тетраэдры с молекулами Zn—S могут в  $ZnIn_2S_4$  и  $Zn_3In_2S_6$  иметь одинаковое соседство. К примеру, в  $ZnIn_2S_4$  вместо пустого слоя может появиться слой с тетраэдрами In, тогда фрагмент слоя молекулы Zn—S будет иметь параметры  $Zn—S_{\text{осн}}$   $2.32$  и  $Zn—S_{\text{верт}}$   $2.38—2.40 \text{ \AA}$ , при этом произойдут другие взаимодействия и внешние колебания, чем при соседстве с пустым слоем, где  $Zn—S_{\text{осн}}$   $2.36$ , а  $Zn—S_{\text{верт}}$   $2.46 \text{ \AA}$ . Наконец, во всех трех кристаллах имеются частоты в интервалах  $52—57$  и  $60—77 \text{ см}^{-1}$ . Мы представляем, что это — колебания слоев с Zn—S в окружающих слоях с тетраэдрами из In—S (как в  $ZnIn_2S_4$ ) — первая группа пиков, колебания слоев с Zn—S в соседстве с тетраэдрами, содержащими Zn—S, — вторая группа пиков ( $60—77 \text{ см}^{-1}$ ).

Весьма интересными являются самые низкоэнергетические пики в области менее  $43 \text{ см}^{-1}$ , которые могут отражать число пакетов в политипах. Обращает на себя внимание то, что эти частоты меньше частот колебаний молекул In—S. Мы предполагаем, что у двухпакетного политипа в результате удвоения элементарной ячейки появляется в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна «жесткослоевое» колебание с частотой  $43 \text{ см}^{-1}$  в  $ZnIn_2S_4$ . В этом случае кривые б—г (рис. 2) свидетельствуют о том, что мы исследовали в основном двухпакетные (или более) политипы  $ZnIn_2S_4$ . Спектры КР и рентгеноструктурный анализ свидетельствуют о том, что кристаллы  $Zn_3In_2S_6$  содержат трехпакетные политипы (рис. 2, кривые е—з). Спектры д и з (рис. 2) принадлежат к кристаллам двух- и четырехпакетных политипов.

Теоретико-групповой анализ симметрии этих кристаллов показывает, что колебания в центре зоны Бриллюэна имеют шесть дважды вырожденных ветвей симметрии  $E$ , активных в ИК, и шесть ветвей типа  $A_1$ , активных в ИК и КР. Так как при измерении КР колебания типа  $E$  проявляются недостаточно наглядно, нами измерены ИК спектры отражения всех трех материалов в области  $2.5 \div 200 \text{ мкм}$  и выделены фононы симметрии  $A_1$  и  $E$ .

На рис. 1, А—В представлены ИК спектры отражения материалов  $ZnIn_2S_4$ ,  $ZnIn_2S_5$  и  $Zn_3In_2S_6$  соответственно в области  $20 \div 200 \text{ мкм}$ . Из рис. 1 видно, что спектры имеют много общего. В высокочастотной области во всех кристаллах обнаруживается отражение  $310 (TO)$ ,  $370 (LO)$  в  $ZnIn_2S_4$ ,  $310 (TO)$ ,  $360 (LO)$  в  $Zn_3In_2S_6$  и  $306 (TO)$ ,  $370 \text{ см}^{-1} (LO)$  в  $Zn_3In_2S_6$ . Эта особенность обусловлена колебаниями S—S симметрии  $A_1$ . В комбинационном рассеянии колебания молекул S—S содержат четыре частоты симметрии  $E$ , которые незначительно ( $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) различаются в кристаллах этих трех соединений.

В  $Zn_3In_2S_6$  и  $Zn_3In_2S_6$  с длинноволновой стороны полосы  $TO$ -колебаний обнаруживаются пики  $266 (TO)$ ,  $280 (LO)$  в первом и  $266 (TO)$ ,  $270 \text{ см}^{-1} (LO)$  во втором материалах соответственно. Мы предполагаем, что эти пики являются колебаниями симметрии  $E$  как аналоги пиков КР ( $251—256 \text{ см}^{-1}$ ) и обусловлены молекулами In—S. В кристаллах  $In_2S_3$  в КР присутствуют частоты  $248$  и  $269 \text{ см}^{-1}$ . В рассматриваемых материалах первая из этих мод наблюдается в КР, а вторая — в ИК спектрах.

В длинноволновой области в  $ZnIn_2S_4$  обнаруживаются сильные осцилляторы  $214 (TO)$  и  $250 \text{ см}^{-1} (LO)$ , в  $Zn_3In_2S_6$  —  $204.1 (TO)$  и  $240 \text{ см}^{-1} (LO)$ , а в  $Zn_3In_2S_6$  —  $208.3 (TO)$  и  $242 \text{ см}^{-1} (LO)$ , которые также обусловлены колебаниями In—S

в тетраэдрических фрагментах. В кристаллах  $\text{In}_2\text{S}_3$  проявляется пик КР при  $202 \text{ см}^{-1}$ , следовательно, наименее искаженными молекулами в этих трех материалах по отношению к  $\text{In}_2\text{S}_3$  является материал  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ . С длинноволновой стороны полосы  $208.3 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  обнаруживается слабый пик при  $162 \text{ (TO)}$  и  $167 \text{ см}^{-1} \text{ (LO)}$ , который практически отсутствует в двух других соединениях. Эта полоса также обусловлена колебаниями  $\text{In-S}$  симметрии  $A_1$ , в КР она наблюдается при  $164 \text{ см}^{-1}$ .

Сопоставление спектров КР и ИК  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  с известными литературными данными и спектрами соединений  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  позволяет отметить, что они удовлетворительно согласуются. Одновременно причиной различия в результатах разных авторов можно считать существование разных соединений и их политипов в исследуемых образцах. Изучение колебательных спектров совместно с рентгеноструктурными исследованиями позволяют расшифровать такие сложные образования, как политипия и многофазность, в кристаллах с чередующимися слоями из атомов металла и неметалла, к которым относятся соединения системы  $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ .

#### Список литературы

- [1] Доница Ф. Г., Житарь В. Ф., Радауцан С. И. Полупроводники системы  $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ . Кишинев, 1980. 147 с.
- [2] Damen T. C., Porto S. P. S., Tell B. // Phys. Rev. 1966. V. 142. N 4. P. 570—578.
- [3] Baldini G., Aggarwal R. L., Lax B., Shin S. H., Tsang I. C. // Lett. Nuovo Cimento. 1972. V. 5. N 59. P. 1062—1066.
- [4] Арама Е. Д., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н., Житарь В. Ф., Мельник Н. Н., Радауцан С. И. // ДАН СССР. 1976. Т. 231. В. 6. С. 1343—1346.
- [5] Unger W. K., Meuth H., Irwin I. C., Pink H. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 46. N 81. P. 81—87.
- [6] Unger W. K., Farnworth B., Irwin I. C., Pink H. // Sol. St. Commun. 1978. V. 25. N 11. P. 913—915.
- [7] Vinogradov E. A., Zhizhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Allakhverdiev K. R., Babaev S. S. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 99. N 11. P. 215—218.

Кишиневский политехнический институт  
им. С. Лазо

Получена 20.04.1990  
Принята к печати 27.04.1990