

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ИОННЫЕ ЗАРЯДЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{AgAsS}_2$ и $\text{TlAsS}_2$

Н. Н. Сырбу, Ф. И. Пасечник

Кишиневский политехнический институт им. С. Лазо, Кишинев, Молдова  
(Получена 24.03.1992. Принята к печати 7.04.1992)

Исследовано рамановское рассеяние в актуальных геометриях кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$  при 300 и 77 К. Измерены спектры отражения в ИК области (2—200 мкм) в поляризациях  $E_{11c}$  и  $E_{11b}$ , рассчитаны контуры отражения и определены основные параметры колебательных мод кристаллов  $\text{TlAsS}_2$  и  $\text{AgAsS}_2$ . Рассчитаны и определены эффективные заряды Сигтети, динамический борновский заряд и относительные ионные заряды анионов и катионов.

В твердых кристаллических телах силы взаимодействия между атомами подразделены на внутримолекулярные (внутрислоевые) сильные и более слабые — межмолекулярные (межслоевые) [1]. Кристаллы  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$  относятся к слоистым материалам с различной степенью анизотропии сил межатомного взаимодействия. В этих кристаллах удалось убедительно выделить расщепление колебательных мод, обусловленных внутрислоевым и межслоевым взаимодействием, и определить расщепление колебательных мод из-за двойного резонанса Давыдова [1<sup>1-3</sup>].

В данной работе исследованы рамановское рассеяние в актуальных геометриях при 300 и 77 К кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$ , ИК спектры отражения в поляризациях  $E_{11a}(c)$  и  $E_{11b}(E \perp c)$  в области 50—4000  $\text{см}^{-1}$ . На основании дисперсионных соотношений рассчитаны контуры отражения и определены основные параметры фононов. Определены эффективные заряды Сигтети, динамический эффективный заряд Борна, относительные ионные заряды анионов и катионов.

### Кристаллографические данные и теоретико-групповой анализ колебательных состояний

Соединение  $\text{AgAsS}_2$  кристаллизуется в моноклинной решетке с пространственной группой  $C_{2/c} - C_{2h}^6$ . Параметры решетки равны:  $a = 17.23$ ,  $b = 7.78$ ,  $c = 15.19$  Å,  $\beta = 101^\circ 12'$ . В элементарной ячейке содержатся 24 формульные единицы ( $Z = 24$ ), в примитивной ячейке Браве  $Z = 12$  [4]. Кристаллическая структура смитита может быть отнесена и к пространственной группе  $C_c - C_s^4$ . Два атома Ag занимают позиции Уайкофа 8f симметрии  $C_1$  и два атома As занимают позиции 4(e) симметрии  $C_2$ , три атома S занимают позиции 8f симметрии  $C_1$  и шесть атомов S занимают позиции 8f симметрии  $C_1$ . С учетом того, что в кристалле  $\text{AgAsS}_2$  с пространственной группой  $C_2^6$  атомы могут занимать позиции из набора  $4C_1(2)$ ,  $C_2(2)$ ,  $C_1(4)$ , проведен теоретико-групповой анализ колебательных мод решетки  $\text{AgAsS}_2$  (табл. 1).

В расчетах учтено, что в группе  $C_{2b}$ ,  $C_2$  и  $C_1$  векторное неприводимое представление может быть кратным, т. е. представление  $B$  двукратно вырождено в группе  $C_2$ , а представление  $A$  трехкратно вырождено в группе  $C_1$ .

Теоретико-групповой анализ колебательного спектра в кристаллах  $\text{TlAsS}_2$  и  $\text{AgAsS}_2$ 

	$C_{2h}$	$C_1$	$2C_1$	$2As C_1$	$4S C_1$	$N$	$T$	$R$
$\text{TlAsS}_2$	$A_g$	3A	6	6	12	$24A_g$	—	$z$
	$B_g$	3A	6	6	12	$24B_g$	—	$x, y$
	$A_u$	3A	6	6	12	$24A_u$	$z$	
	$B_u$	3A	6	6	12	$24B_u$	$x, y$	

	$C_{2h}$	$C_2$	$C_1$	$2AgC_1$	$2AgC_2$	$3AsC_1$	$6SC_1$	$N$	$T$	$R$
$\text{AgAsS}_2$	$A_g$	A	3A	6	2	9	18	$35A_g$		$z$
	$B_g$	2B	3A	6	4	9	18	$37B_g$		$x, y$
	$A_u$	A	3A	6	2	9	18	$35A_u$	$z$	
	$B_u$	2B	3A	6	4	9	18	$37B_u$	$x, y$	

Следовательно, на основании теоретико-группового анализа в центре зоны Бриллюэна ожидается  $A_u + 2B_u$  акустических фононов и 141 оптических фонона следующих симметрий:

$$\Gamma = 35A_g + 37B_g + 35A_u + 37B_u.$$

Колебательные моды симметрий  $A_u$  и  $B_u$  активны в ИК спектрах в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \parallel (x, y)$  соответственно. В рамановском рассеянии активны фононы симметрий  $A_g$  и  $B_g$ . Тензоры рамановского рассеяния

$$A_g = \begin{vmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad B_g \sim \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & c \\ e & c & 0 \end{vmatrix}.$$

В основе структуры  $\text{AgAsS}_2$  выделяются молекулы  $\text{As}_3\text{S}_6$ , соединенные в виде группы по четыре с помощью атомов серебра. Молекулы представляют собой три сочленения тремя атомами серы тригональные пирамиды  $\text{AsS}_2$  таким образом, что три атома серы и три атома мышьяка дают шестичленное гофрированное кольцо типа «кресло» со знакопеременными атомами по углам [2, 3]. Координация атомов серебра и мышьяка является октаэдрической. Октаэдры, в вершинах которых расположены атомы серы, существенно искажены. Октаэдры сочленяются друг с другом посредством общих ребер и вершин, образуя ажурные слои вдоль плоскости  $(xy)$ , кристалл скалывается по плоскости спайкости  $(001)$ .

Считая в элементарной ячейке  $\text{AgAsS}_2$  молекулы  $\text{As}_3\text{S}_6$ , тригональные пирамиды  $\text{AsS}_2$ , получим, что в элементарной ячейке содержится 12 групп  $\text{AsS}_2$  ( $m = 12$ ), тогда можно ожидать 72 моды внешних колебаний 69 трансляций и 72 ориентации. Соединение  $\text{TlAsS}_2$  кристаллизуется в моноклинной решетке с пространственной группой  $C_{2h}^5$  ( $a = 6.101$ ,  $b = 11.30$ ,  $c = 12.28$  Å,  $\beta = 104^\circ 5'$ ) и  $Z = 8$  молекул в элементарной ячейке [5]. Все атомы располагаются в общих позициях 4 ( $e$ ) с координатами, приведенными в [5].

В кристаллах  $\text{TlAsS}_2$  с пространственной группой  $C_{2h}^5$  атомы могут занимать позиции из набора  $4C_1$  (2),  $C_1$  (4). Учитывая, что в группе симметрии  $C_1$  представление  $A$  трехкратно вырождено, получим общее количество колебательных мод каждой симметрии (табл. 1).

В центре зоны Бриллюэна должны наблюдаться три акустические моды  $A_u$  и  $2B_u$  и 93 оптические моды:

$$\Gamma = (A_u + 2B_u)_{\text{акуст}} + 24(A_g + B_g) + 23A_u + 22B_u.$$

Колебательные моды симметрий  $A_u$  и  $B_u$  ИК активны в поляризациях  $E \parallel z$  и  $E \parallel x$  ( $y$ ) соответственно, а  $A_g$  и  $B_g$  активны в рамановском рассеянии. Тензоры рассеяния приведены выше. Количество колебаний данной симметрии определяется

$$m_j = \frac{1}{g} \sum N_j \chi_R^j \chi_R,$$

где  $g$  — число элементов (порядок группы),  $N_j$  — число операций  $j$ -класса в таблице характеров [6],  $\chi_R$  — характер неприводимого представления,  $\chi_R^j$  — характер колебательного представления [6].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния кристаллов  $AgAsS_2$  при 300—77 К в геометриях  $y(zz)x$  и  $y(yz)x$ . Рамановское рассеяние в обеих поляризациях содержит большое количество колебательных мод. При 300 К в обеих геометриях обнаруживается 20 линий рассеяния, которые незначительно отличаются в геометриях  $A_g$  и  $B_g$ . При 77 К в геометрии  $y(zz)x$  обнаруживаются 35 колебательных мод симметрии  $A_g$ . Ожидаемое количество мод — 35 (табл. 1, 2). В геометрии  $y(yz)x$  при 77 К обнаружено 37 колебательных мод, а ожидаемое количество колебаний данной симметрии также 37. Таким образом, в этом кристалле практически обнаружены все колебательные моды каждой симметрии  $A_g$  и  $B_g$ . При комнатной температуре наиболее интенсивными модами являются 360, 325, 184.5, 56 и 37  $cm^{-1}$ . В области малых частот наблюдается

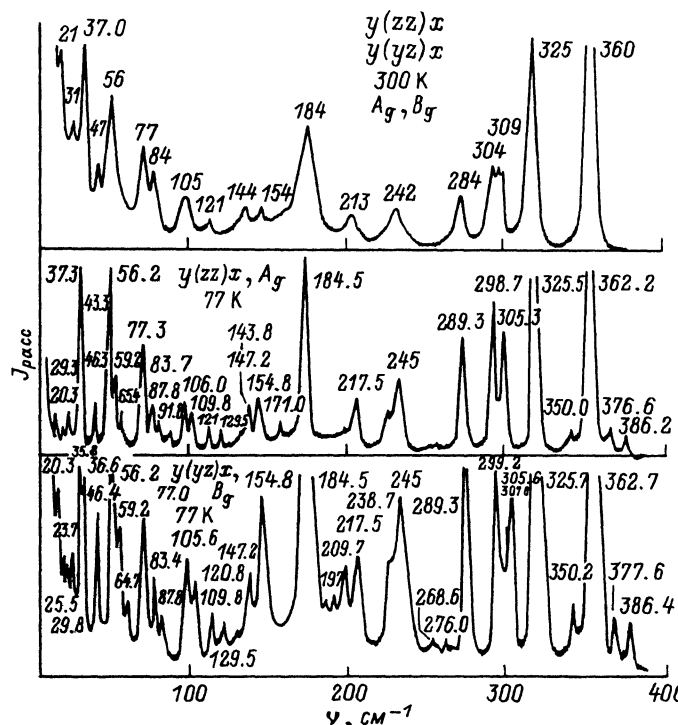


Рис. 1. Рамановское рассеяние кристаллов  $AgAsS_2$ .

Таблица 2

Частоты и симметрия раман-активных фононов в кристаллах  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

$\text{AgAsS}_2$					$\text{TlAsS}_2$			
результаты [ <sup>3</sup> ]		данная работа			300 К		77 К	
$A_g, 77 \text{ К}$	$B_g, 77 \text{ К}$	$A_g, B_g, 300 \text{ К}$	$A_g, 77 \text{ К}$	$B_g, 77 \text{ К}$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$
21	25	21	20.3	20.3	19	20	19	
	26	31	29.3	23.7	22		22	22
30	29		35.8	25.5	33	36	36	36
35	37			29.3	38	41	42	41
47	43	37.0	37.3	35.8	45	47	48	47
55	51		43.3	36.6	51		54	
	59	47	46.4	46.4		55		56
62	65	56	56.2	56.2		60	60	
67	68		59.2	59.2				72
77	73				69	72		
83	83		65.4	64.7	78	80	81	81
87	92	77	77.3	77.0	85	85	90	90
105	104	84	83.7	83.4	95	95	98	97
111	108		87.8	87.8	107	109	110	110
136	129		91.8		125	126	141	
145	142	105	106.0	105.6	140	144	144	144
151	153							
167	164		109.8	109.8	173	175	175	175
181	182	121	121.0	120.8	194	198	195	196
195	202		129.5	129.5	211	213	212	213
214	216	144	143.8				270	
234	235							
240	242		147.2	147.2	279	280	283	283
264	271	154	154.8	154.8		294	294	
282	284		171.0					297
304	308							
327	328	182	184.5	184.5	312	314		315
334				197.0				321
352	351							
363	363	203	203.4		325.5	328		328
379	377		209.2	209.7			330	330
386	390		217.5	217.5	384	384	379	379
			217.5	217.5	401	402	382	383
			238.7	238.7			402	402
		242	245.0	245.0				
			268.6	268.6				
			276.0	276.0				
		284	288.0	289.3				
			289.3	289.3				
			298.7	299.2				
			305.6	305.6				
		304	305.3	307.0				
		309	325.5	325.7				
		329	350.0	350.2				
			362.2	362.7				
		366	376.6	377.6				
			386.2	386.4				

Частоты возможных давидовских пар в кристаллах  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

$\text{AgAsS}_2$				$\text{TlAsS}_2$			
$\nu_{B_u}(\text{LO}) - \nu_{B_g}$	$\pm \Delta\nu$	$\nu_{A_u}(\text{LO}) - \nu_{A_g}$	$\pm \Delta\nu$	$\nu_{B_u}(\text{LO}) - \nu_{B_g}$	$\pm \Delta\nu$	$\nu_{A_u}(\text{LO}) - \nu_{A_g}$	$\pm \Delta\nu$
384 — 386.4	—2.4	390 — 386.2	3.8			387 — 402	—15
362.7		373 — 376.6	—4.6	317 — 316	+1.0	338 — 383	—45
347.2 — 350.0	—2.8	362.2		298 — 283	15	320 — 330	—10
334 — 325.7	+8.3	348 — 350	2.0	196 — 196	0	308 — 315	—7
313 — 307.0	+6.0	329 — 325.5	3.5	147.7 — 144	3.1	200 — 195	+5
300 — 299.2	+0.8	308 — 305.3	2.7	138 — 127	11.9	156.3 — 175	—18.7
288 — 289.3	—1.3	298.7		126.6 — 117	15.6	147.0 — 144	+3
274 — 276.0	—2.0	282 — 289.3	—7.3	116.3 — 110	15.3	137.9 — 127	10.9
268.6		252 — 245	7.0	112.9 — 97	15.9	128.2 — 117	11.2
236 — 245	—9.0	222.6 — 217.5	5.1	106 — 90	16.0	114.3 — 110	4.3
221 — 217.5	3.5	188.7 — 184.5	4.3				
207 — 209.7	—2.7	158.7 — 154.8	3.9				
183.5 — 184.5	—1.5						

незначительное рэлеевское рассеяние, которое не позволяет регистрировать при 300 К колебательные моды  $\nu < 31 \text{ см}^{-1}$ .

Понижение температуры приводит к смещению края поглощения в область больших энергий, одновременно с этим уменьшается рэлеевское рассеяние. При азотной температуре наиболее интенсивными колебательными модами являются  $362.7, 325.7, 184.5, 56.2$  и  $37.3 \text{ см}^{-1}$ , т. е. те же моды, что при 300 К. Обращает на себя внимание, что линии, имеющие большую полуширину при комнатной температуре, при 77 К расщепляются на две компоненты (табл. 2, 3). В базоцентрированной кристаллографической элементарной ячейке, охватывающей два слоя, находятся 24 формульные единицы  $\text{AgAsS}_2$ . В его структуре можно выделить комплексы  $\text{As}_3\text{S}_6$ , соединенные попарно с помощью атомов Ag. Комплексы образованы прочными ковалентными связями As—S и представляют собой три сочлененные тригональные пирамиды  $\text{AsS}_3$ . При анализе динамики решетки  $\text{AgAsS}_2$  учитывалось, что фонный спектр определяется главным образом внутрислоевым взаимодействием атомов. Взаимодействие между слоями более слабое, как у материалов с ярко выраженными слоистыми свойствами. Межслоевое взаимодействие обуславливает смещение внутрислоевых колебаний, что приводит к формированию давидовских дублетов. Внутренние колебания комплексов  $\text{AsS}_3$  в свободном состоянии обладают симметрией  $C_{3v}$  и распределяются по неприводимым представлениям  $2A_1 + 2E$  с двумя валентными колебаниями  $A_1 + E$  молекулы As—S. Аналогично распределяются и деформационные моды S—As—S. Образование комплекса  $\text{As}_3\text{S}_6$  понижает симметрию пирамид  $\text{AsS}_3$  до  $C_s$ , что приводит к снятию вырождения колебательных термов. При формировании кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  внутренние колебания комплекса  $\text{As}_3\text{S}_6$  из-за взаимодействия посредством электростатических сил ионных связей Ag—S расщепляются на две компоненты — A и B. Из-за того, что комплексы не имеют центра инверсии, существование резонансной связи диполь-дипольного типа приводит экспериментально к расщеплению термов (несколько обратных сантиметров)  $[1-3]$ . Одновременно надо учесть, что существует более слабое резонансное взаимодействие слоев, связанных ван-дер-ваальсовскими силами. В последнем случае каждая компонента первого этапа резонанса в свою очередь расщепляется на две моды — симметричную и асимметричную относительно центра инверсии. Суперпозиция этих двух резонансов обуславливает двойной резонанс Давыдова  $[1-3]$ . Давыдовские дублеты — партнеры для кристаллов симметрии  $C_{2h}$  — должны быть взаимно перпендикулярны и одновременно в одной геометрии рамановского рассеяния или ИК отражения не могут наблюдаться. Давыдовские пары могут быть  $A_g, B_g, A_u$  и  $A_g, B_u$  и  $B_g$ . Экспериментально такие пары обнаруживаются,

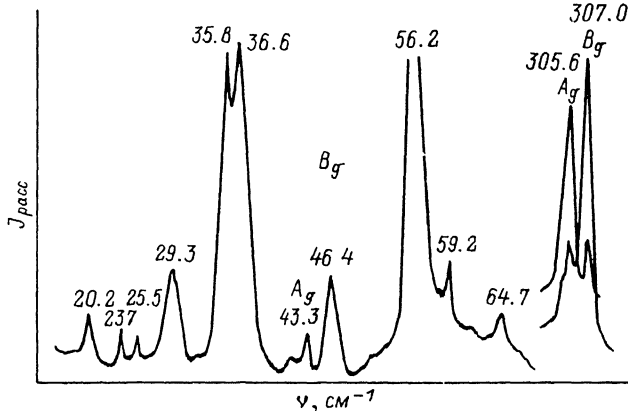


Рис. 2. Схема резонансных расщеплений колебательных уровней в кристаллах  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$ .

но величина расщепления определяется из экспериментальных измерений ИК отражения и рамановского рассеяния. При определении давидовских пар учитывалось, что ИК активные моды  $A_u$  и  $B_u$  проникают в рамановское рассеяние, а моды  $A_g B_g$  теоретически могут проявляться в ИК спектрах. Экспериментальные исследования ИК спектров отражения показывают, что величина продольно-поперечного расщепления ИК активных мод достигает  $14.0 \text{ см}^{-1}$ . На фоне осцилляторов такой большой интенсивности запрещенные моды величины второго порядка малости в ИК отражении не обнаруживаются. В спектрах рамановского рассеяния методика эксперимента позволяет обнаруживать интенсивные линии и значительно более слабые. При понижении температуры полуширина линий рассеяния уменьшается, так как уменьшается величина параметра затухания  $\Gamma$ . Это позволило обнаруживать узкие линии слабой интенсивности даже возле интенсивных колебательных мод  $A_g$  и  $B_g$ . В табл. 2 приведены все обнаруженные колебательные моды симметрий  $A_g B_g$ . В отличие от результатов работ [2, 3] частоты мод  $A_g$  и  $B_g$  в исследованных нами кристаллах отличаются на очень малую величину, практически большая часть из них совпадает по частоте. Частота колебательных мод регистрировалась нами с точностью до  $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, те колебательные моды, частоты которых совпадают в табл. 2 в пределах  $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ , являются вырожденными. В то же самое время некоторые моды расщеплены на малую величину: например,  $362.2 (A_g)$  и  $362.7 \text{ см}^{-1} (B_g)$ . В табл. 3 приведены частоты давидовских пар, выделенных нами из рамановских спектров и расчетов контуров отражения по дисперсионным соотношениям.

При выборе пар за основу брались ИК спектры отражения, так как полярных колебательных мод экспериментально обнаружено значительно меньше, чем мод, активных в рамановском рассеянии. При сопоставлении  $B_u$ -моды с  $B_g$ -модами учитывалась также интенсивность — сила осциллятора колебательных мод. Сопоставление частот колебательных мод более или менее уверенно проведено в высокочастотной области, а в области  $\nu < 150 \text{ см}^{-1}$  практически установить пары невозможно из-за большого количества линий рамановского рассеяния (табл. 3, рис. 2).

В кристаллах  $\text{TlAsS}_2$  в рамановском рассеянии при 300 К обнаруживаются 21 колебательная мода симметрии  $A_g$  и 22 колебательные моды симметрии  $B_g$  (рис. 3, табл. 2). Наиболее интенсивными модами являются 384, 402, 328, 279 (280) и линии в низкочастотной области 36 (38), 38, 41, 51, 55  $\text{см}^{-1}$ . Понижение температуры до 77 К приводит к сужению линий рассеяния и к расщеплению некоторых из них (рис. 4). При 77 К высокочастотная полоса 384 расщеплена на две компоненты — 379 и 383, а в области полос 314—328.5  $\text{см}^{-1}$  обнаружива-

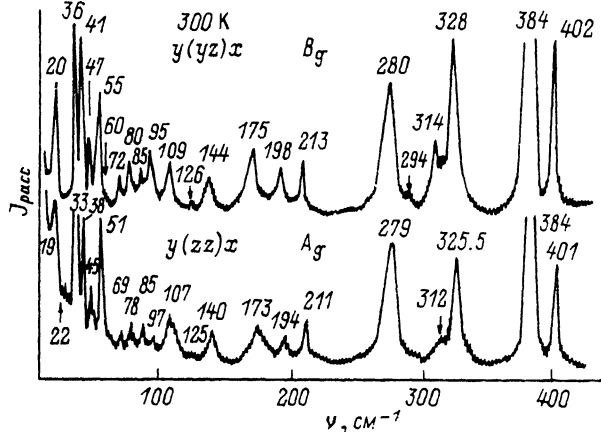


Рис. 3. Рамановское рассеяние кристаллов  $\text{TiAsS}_2$  при 300 К.

ются четыре колебательные линии — 315, 321, 328 и 330  $\text{cm}^{-1}$  в геометрии  $B_g$ . Колебательные моды 312—325.5 симметрии  $A_g$  при 77 К уменьшают полуширину и практически не расщепляются. Более низкочастотная интенсивная мода 280  $\text{cm}^{-1}$  при понижении температуры увеличивает свою интенсивность. Сопоставление интенсивности колебательных мод приводится путем сравнения с другой колебательной модой. Например, при 300 К полоса 280  $\text{cm}^{-1}$  слабее, чем 384  $\text{cm}^{-1}$  в геометрии  $A_g$ , при 77 К полоса 283  $\text{cm}^{-1}$  имеет большую силу осциллятора, чем колебательная мода 382  $\text{cm}^{-1}$ . В геометрии  $y(yz)x \sim B_g$  в области низких частот обнаруживается большое количество линий, которые выделяются в виде групп (кластеров): 32—61, 72—117, 127—213  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3). Эти группы линий рассеяния заметны при 300 К (рис. 3). Колебательные моды с частотой выше 140  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены внутренними колебаниями молекул  $\text{As-S}_3$  и молекул  $\text{S-S}$ .

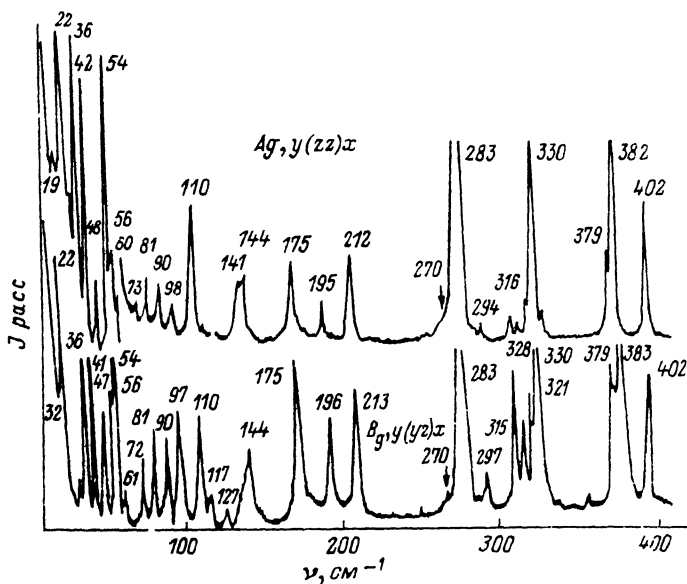


Рис. 4. Рамановское рассеяние кристаллов  $\text{TiAsS}_2$  при 77 К.

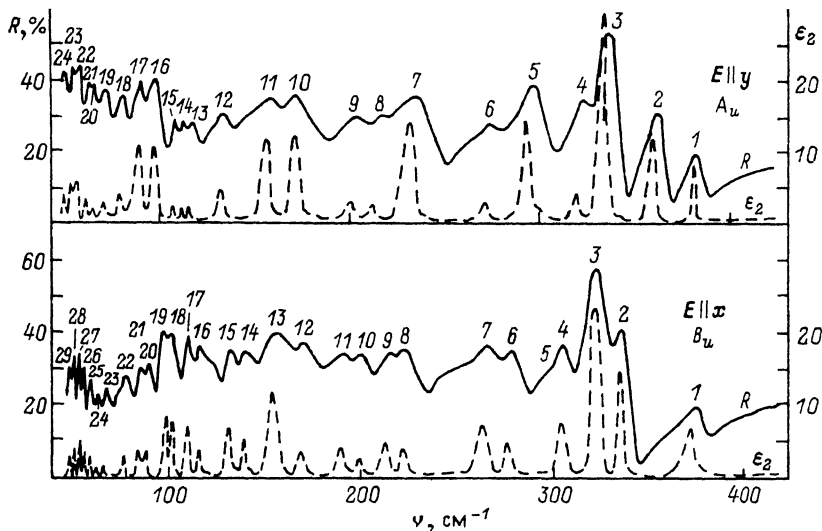


Рис. 5. ИК спектры отражения и расчетные значения действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной кристаллов  $\text{AgAsS}_2$ .

В кристалле  $\text{TlAsS}_2$  на ячейку приходится по две цепи атомов Tl и As и четыре цепи атомов серы с шагом, равным четверти периода в решетке. Однако половина всех атомов выстраивается в правый винт, другая — в левый, так что рядом идущие коаксиальные цепи  $\text{Tl}^1\text{S}$ ,  $\text{As}^1\text{S}$  имеют противоположное вращение. Внутри каждой цепочки, состоящей из атомов таллия, располагается встроенная цепочка из тригональных пирамид  $\text{AsS}_3$ , сочлененных мостиковыми атомами серы. Связи  $\text{As}-\text{S}_{\text{мост}}$  равны 2.31, связи  $\text{As}-\text{S}_{\text{бок}}$  — 2.08 и 2.20 Å. Атомы серы (мост) координируются тетраэдрами из двух атомов таллия и двух атомов мышьяка. Атомы серы (боковые) находятся в тетраэдрах из одного атома As и трех атомов Tl. Тетраэдры незначительно искажены. Атомы размещены внутри искаженных тетрагональных пирамид из атомов серы с большим разбросом межатомных расстояний Tl—S в пределах 2.296—3.93 Å. Определение давы-

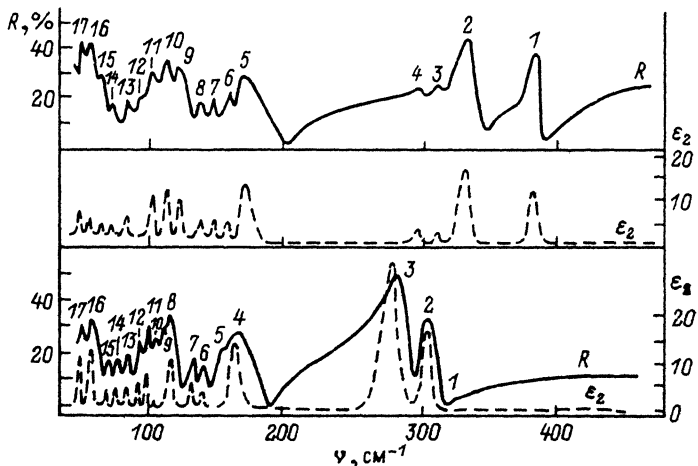


Рис. 6. ИК спектры отражения и расчетные значения действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной кристаллов  $\text{TlAsS}_2$ .



Параметры оптических фононов кристаллов AgAsS<sub>2</sub>

№ моды	E    c, A <sub>u</sub>					№ моды	E    b, B <sub>u</sub>				
	$\nu LO_j$ , см <sup>-1</sup>	$\nu TO_j$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$		$\nu LO_j$ , см <sup>-1</sup>	$\nu TO_j$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$
1	390	383	6.0	6.0	0.19	1	384	376	5.9	2.16	0.28
2	372	363	6.5	2.08	0.26	2	347	338	6.2	2.71	0.35
3	348	338	7.0	2.44	0.31	3	334	326	6.8	2.49	0.32
4	329	325	13.0	1.02	0.12	4	313	306	11.0	2.32	0.30
5	308	297	8.0	3.12	0.39	5	300	296			
6	282	277	9.0	1.51	0.18	6	288	278	8.1	3.67	0.47
7	252	238	8.2	5.01	0.63	7	274	266	9.2	3.06	0.39
8	222.6	217.4	10.1	5.99	0.75	8	236	229	8.3	6.01	0.76
9	208.3	200	12.2	3.51	0.44	9	221	218	8.0	1.39	0.18
10	188.7	163.9	9.2	13.8	1.73	10	207	202	7.8	3.57	0.46
11	158.7	151.5	9.4	4.03	0.51	11	198	194	7.9	2.09	0.27
12	136.9	131.6	8.9	3.40	0.42	12	183.5	167.6	6.7	10.7	1.35
13	121.9	117.6	7.9	3.08	0.39	13	163.9	157.3	8.2	4.99	0.64
14	115	112.4	6.2	1.94	0.24	14	146	139.8	8.4	4.55	0.58
15	110.5	108.7	6.3	1.38	0.17	15	137.9	133.5	6.7	4.17	0.53
16	106.3	96.2	7.2	9.15	1.14	16	128.2	121.9	9.9	5.32	0.68
17	90.9	88.5	7.3	2.27	0.29	17	120.5	118.6	5.3	2.50	0.32
18	84.7	79.4	6.9	5.71	0.72	18	116.3	113.6	4.7	2.41	0.31
19	75.8	72.5	6.7	3.85	0.48	19	108.7	104.0	6.3	4.63	0.59
20	71.4	69.4	7.1	2.42	0.30	20	101.0	99.1	5.2	4.11	0.52
21	67.6	64.1	7.3	4.64	0.58	21	90.9	88.5	5.3	2.76	0.36
22	62.9	59.5	6.3	4.86	0.6	22	83.3	79.4	5.8	5.05	0.64
23	58.8	55.6	6.2	4.90	0.62	23	71.4	68.5	4.3	4.33	0.59
24	53.8	52.9	6.7	1.42	0.17	24	65.8	63.3	4.1	4.04	0.52
25	52.4	51.9	6.9	1.45	0.18	25	61.3	59.9	4.5	2.37	0.30
						26	58.8	56.8	4.7	3.59	0.46

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 3.29$$

$$\epsilon_{\infty} = 5.2 + \sum_{j=1}^{25} 4\pi f_j = 17.05$$

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 3.29$$

$$\prod_{j=1}^{25} \left( \frac{\nu_{LO_j}^2}{\nu_{TO_j}^2} \right) = 3.31$$

$$\epsilon_\infty = 5.9; \quad \epsilon_0 = 5.9 + \sum_{j=1}^{29} 4\pi f_j = 19.17$$

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 3.25$$

$$\prod_{j=1}^{25} \left( \frac{\nu_{LO_j}^2}{\nu_{TO_j}^2} \right) = 3.28$$

Параметры оптических фононов кристаллов AgAsS<sub>2</sub>

№ моды	E11c, B <sub>u</sub>					№ моды	E11b, A <sub>u</sub>				
	$\nu_{LO_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{TO_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$		$\nu_{LO_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{TO_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$
1						1	387	382	6.0	1.11	0.14
2	317	313	8.0	1.58	0.198	2	338	330	7.0	2.07	0.26
3	298	288	10.0	3.79	0.48	3	320	319	3.2	0.26	0.33
4	196	168.9	30.0	17.3	2.18	4	308	302	4.1	1.69	0.21
5						5	200	161.3	43.0	22.6	2.84
6	147.1	144.8	12.6	2.30	0.29	6	156.3	154	3.7	1.10	0.14
7	138.9	136.2	11.2	3.08	0.39	7	147.0	140.8	3.9	3.67	0.46
8	126.6	121.0	12.9	5.35	0.67	8	137.9	132.4	4.8	3.92	0.49
9	116.3	114.9				9	128.2	117.6	5.3	8.3	1.04
10	112.9	111.1	6.8	1.22	0.15	10	114.3	109.3	5.7	3.96	0.49
11	106	103	7.2	3.25	0.41	11	102	96.2	6.0	5.24	0.66
12	98.0	97.1	9.0	1.62	0.20	12	86.2	82.0		4.55	0.57
13	91.7	88.7	13.2	3.48	0.44	13	75.8	70.4	5.8	6.72	0.84
14	71.4	69.9	10.8	2.37	0.29	14	68.5	60.2	6.3	7.4	0.92
15	67.5	65.9	8.7	3.31	0.42	15	58.1	54.6	4.9	2.26	0.28
16	69.6	62.8	17.2	10.1	1.27	16	54.0	52.9	5.1	1.77	0.22
17	54.1	52.7	9.6	3.17	0.39	17	52.0	51.0	5.7	1.26	0.16

$$\varepsilon_\infty = 5.1$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + 4\pi \sum_{j=1}^{17} f_j = 12.83$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = 2.52$$

$$\prod_{j=1}^{17} \left( \frac{\nu_{LO_j}^2}{\nu_{TO_j}^2} \right) = 2.51$$

$$\varepsilon_\infty = 5.3$$

$$\nu_0 = 15.20 \quad \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = 2.87$$

$$\prod_{j=1}^{17} \left( \frac{\nu_{LO_j}^2}{\nu_{TO_j}^2} \right) = 2.96$$

довских мультиплетов в кристаллах TlAsS<sub>2</sub> можно проводить аналогично, как и для кристаллов AgAsS<sub>2</sub>. Высокочастотная мода 387 см<sup>-1</sup> симметрии A<sub>u</sub> (LO) является партнером моды A<sub>g</sub> — 402 см<sup>-1</sup>. Мода A<sub>u</sub> — 338 см<sup>-1</sup> является парой 383 см<sup>-1</sup>. Колебательная мода A<sub>u</sub> (LO) — 320 см<sup>-1</sup>, возможно, является парой моды A<sub>g</sub> — 330 см<sup>-1</sup>. В этой области частот при 77 К в геометрии y (yz) x наблюдаются четыре колебательные моды — 315, 321, 328 и 330 см<sup>-1</sup>, из которых наибольшей интенсивностью обладает полоса 330 и наименьшей — полоса 321 см<sup>-1</sup>. Учитывая, что при изменении температуры от 300 до 77 К эти частоты увеличиваются в среднем на 2 см<sup>-1</sup>, можно предполагать, что полоса 321 см<sup>-1</sup> — это фонon симметрии A<sub>u</sub> (318 см<sup>-1</sup>), который из-за деполяризации проникает в рамановское рассеяние. Колебательная мода B<sub>u</sub> — 298 см<sup>-1</sup> (LO) является давидовской парой моды B<sub>g</sub> — 283 см<sup>-1</sup>. В геометрии y (yz) x наблюдается слабая полоса с частотой 297 см<sup>-1</sup>, которая, может быть, не имеет симметрии B<sub>g</sub>, а является модой A<sub>u</sub>, проникающей в рамановское рассеяние из-за деполяризации. Колебательная мода B<sub>u</sub> (LO) — 196 см<sup>-1</sup> связана с модой B<sub>g</sub> — 196 см<sup>-1</sup> как давидовские партнеры, а 200 см<sup>-1</sup> — A<sub>u</sub> (LO), возможно, связана с модой 195 см<sup>-1</sup> — A<sub>g</sub>.

Приведенное выше рассмотрение показывает, что определение резонансных давидовских пар в кристаллах со сложной кристаллической решеткой типа AgAsS<sub>2</sub> и TlAsS<sub>2</sub> — довольно сложная задача, которая к настоящему времени однозначно не может быть решена без дополнительных, специальных, исследований. Спектры обоих кристаллов изобилуют большим количеством колебательных мод в ИК спектрах и в рамановском рассеянии даже в высокочастотной области.

Параметры эффективных зарядов в кристаллах  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$ 

Кристалл	Поляризация излучения	$\frac{e_s^*}{Ze} = \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2}$	$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{x^2 + x}$ $x = e_s^* / Z_{\text{эфф}} e$	$e_B^* / Z_e$	$Z / Z_{\text{эфф}}$	$\epsilon_\infty$
$\text{AgAsS}_2$	$E \parallel c$	0.92	0.15	-2.45	S — 0.16 As — 0.32 Ag — 0.14	6.0
	$E \perp c$ $E \parallel b$	0.86	0.18	-2.01	S — 0.21 As — 0.53 Ag — 0.34	5.0
$\text{TlAsS}_2$	$E \perp b$	1.00	0.23	-2.00	S — 0.23 As — 0.40 Tl — 0.03	5.1
	$E \parallel b$	1.00	0.22	-2.00	S — 0.22 As — 0.39 Tl — 0.03	5.3

Результаты исследования спектров отражения  $\text{AgAsS}_2$  показывают, что в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \parallel b$  обнаруживаются 25 и 29 колебательных мод симметрий  $A_u$  и  $B_u$ . Ожидаемое количество колебательных мод в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  ( $E \parallel b$ ) соответственно равно 35 и 37. Как видно, ожидаемое и полученное количество мод не сильно различаются. В спектрах рамановского рассеяния получено полное согласие ожидаемых и экспериментально обнаруженных колебательных мод. Все ожидаемые моды обнаружены. Учитывая эти данные, можно считать, что в ИК спектрах отражения некоторые колебательные моды имеют малую силу осциллятора и в наших экспериментальных условиях не обнаруживаются. Большое количество мод обнаружено в [3], однако наши измерения не полностью подтверждают результаты работы [3].

Для определения параметров  $TO$ - и  $LO$ -мод кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{TlAsS}_2$  спектры ИК отражения рассчитывались на основе дисперсионных соотношений

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

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная;  $\omega_{LOj}$ ,  $\omega_{TOj}$  — продольная и поперечная частота фононов;  $\Gamma_j$  — параметр затухания;  $j$  — номер осциллятора:

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2; \quad n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}; \quad \epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N 4\pi f_j,$$

где  $f_j$  — сила осциллятора,  $j$  — номер осциллятора:

$$f_j = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi} \left( \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} - 1 \right).$$

Параметры расчетов приведены в табл. 4—6. Мнимая часть диэлектрической постоянной представлена на рис. 5 и 6. Диэлектрическая постоянная  $\epsilon_\infty$  в высокочастотной области определена из соотношения

$$\varepsilon_{\infty} = \left( \frac{\sqrt{\frac{R}{2-R}} + 1}{\sqrt{\frac{R}{2-R}} - 1} \right)^2,$$

где  $R$  — коэффициент отражения при  $\nu = 4000 \text{ см}^{-1}$  для поляризаций световой волны  $E \parallel a$ ,  $E \parallel b$  (или  $E \parallel c$ ). В кристаллах  $\text{AgAsS}_2$  поляризации  $E \parallel$  с наибольшей силой осциллятора обладают колебательные моды 2, 3, 5, 7, 10, 11, 16 и 17 (табл. 4) симметрии  $A_u$ , которые дают основной вклад в значение статической диэлектрической проницаемости. В поляризации  $E \perp$  с большими силами осцилляторов обладают колебания 2, 3, 6, 7, 13, 18 и 19, которые также дают основной вклад в  $\varepsilon_0$  и определяют примерно 60—70% ИК поляризации. Сравнивая данные табл. 4, видим, что  $\varepsilon_0/\varepsilon_{\infty}$  в поляризации  $E \parallel$  с равно 2.87, а по соотношению Лидена—Сакса—Теллера — равно 2.86:

$$\left( \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{LOj}^2}{\nu_{TOj}^2} \right) = 2.86.$$

Это свидетельствует о том, что в спектрах отражения выявлены все колебательные моды, которые вносят основной вклад в  $\varepsilon_{\infty}$ . Так как исследуемые кристаллы принадлежат к моноклинной симметрии, а измерения проводятся так, как и для тетрагональных кристаллов, теоретически существует возможность искажения контуров отражения какой-либо колебательной моды из-за присутствия вклада запрещенной моды. Например, создается впечатление, что полоса 4 ( $E \parallel y, b$ ) является остаточной полосой колебательной моды 3 ( $E \parallel x, a$ ), а полоса 2 ( $E \parallel x, a$ ) как будто близка по частоте к моде 3 ( $E \parallel y, b$ ). Эта неопределенность преодолевается тщательным сравнением контуров отражения колебательных мод в обеих поляризациях. Во всех обсуждаемых полосах (модах) частоты  $LO$  и  $TO$  различаются. Кроме того, при измерениях проводилось незначительное отклонение ориентации вектора  $E$  измерения и оси кристалла ( $\sim 5-7^\circ$ ) и определялся вклад неосновной поляризации. Оценивалось проникновение моды  $A_u$  ( $2-363 \text{ см}^{-1}$ ) в поляризацию  $E \parallel x, a$ . Оказалось, что отклонение от строгой поляризации до  $7-10^\circ$  дает вклад в отражение не более 2—3%. Таким образом, взаимопроникновение мод мало искажает контуры спектров отражения, величины продольно-поперечного расщепления колебательных мод, а следовательно, и силы осцилляторов.

На рис. 6 показаны спектры отражения кристаллов  $\text{TlAsS}_2$  в поляризациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$ , в которых обнаруживаются фононы симметрий  $A_u$  и  $B_u$  соответственно. Параметры колебательных мод, полученные из расчетов спектров отражения, представлены в табл. 5. В обеих поляризациях выявлено по 17 колебательных мод. Некоторые моды имеют слабую интенсивность. Количество обнаруженных в ИК спектрах колебательных мод меньше ожидаемых мод ( $24A_u$  и  $24B_u$ ). В рамановском рассеянии, как уже отмечалось, в кристаллах  $\text{TlAsS}_2$  при 77 К обнаружены 24 колебательные моды симметрии  $B_g$  и 21 мода симметрии  $A_g$ . Как видно, в рамановском рассеянии проявляются практически все моды, а в ИК отражении несколько меньше, чем ожидается. Это может быть понято, представив, что некоторые колебательные моды, как и в  $\text{AgAsS}_2$ , имеют малую силу осциллятора и в экспериментальных спектрах отражения практически не обнаруживаются. Тем не менее, сравнивая величины отношения  $\varepsilon_0/\varepsilon_{\infty}$  с суммой  $\prod_{j=1}^N (\nu_{LOj}^2/\nu_{TOj}^2)$ , видим, что согласие хорошее. Это свидетельствует о том, что обнаруженные колебательные моды дают основной вклад в наблюдаемое значение

статической диэлектрической проницаемости в обеих поляризациях. Одновременно следует отметить, что в поляризации  $E \parallel b$  моды 1 и 2 смещены в низкочастотную область по отношению к полосам 1 и 2 в поляризации  $E \perp b$ .

Исходя из расчетов результатов ИК отражения, определены эффективные заряды, характеризующие диэлектрические свойства  $AgAsS_2$  и  $TlAsS_2$ . Эффективные заряды полупроводниковых материалов определяются из следующих соотношений:

$$4\pi^2 c^2 \sum_{j=1}^N (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2) = \frac{4\pi e^2 N}{V} \left[ \frac{(Z_a e^*)^2 n_a}{m_a} + \frac{(Z_b e^*)^2 n_b}{m_b} + \frac{(Z_c e^*)^2 n_c}{m_c} \right], \quad (1)$$

$$n_a Z_a e + n_b Z_b e - n_c Z_c e = 0, \quad (2)$$

где условие (1) связывает между собой  $\nu_{LO}$  и  $\nu_{TO}$  с диэлектрическими характеристиками; выражение (2) — условие электронейтральности;  $c$  — скорость света;  $e$  — заряд электрона,  $V$  — объем элементарной ячейки;  $N$  — число 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. Эффективные заряды в трехкомпонентных кристаллах определяются из соотношений (1) и (2) с использованием третьего условия, эмпирически полученного в [7, 8]. В этих работах использовано соотношение  $\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{x^2 + x}$ , где  $x = e_s^*/Z_{эфф}$  как до-

полнительное условие, справедливо для многих бинарных и тройных полупроводниковых материалов. В работе [9] эффективные заряды определены из условий (1) и (2): при заданных переменных величинах  $Z_a e^*$  рассчитываются  $Z_b e^*$  и  $Z_c e^*$ . Результаты представляют собой три прямые линии, пересечение которых дает искомые величины. Эти два подхода дают достаточно близкие результаты.

Для кристаллов  $AgAsS_2$  и  $TlAsS_2$  рассчитанные значения  $e_s^*/Z_{эфф}e$  укладываются в зависимость  $\epsilon_\infty - 1$ , наблюдаемую для многих трехкомпонентных материалов. Полученные значения эффективных зарядов для каждой поляризации поделены на коэффициенты 2, 3 для А- и В-атомов и на коэффициент 2 для С-атомов (анионов). Эти коэффициенты справедливы для большинства трехкомпонентных полупроводников [7-9]. Результаты расчетов, представленные в табл. 6, показывают, что заряды  $e_s^*/Ze$  и  $e_s^*/Z_{эфф}e$  различаются для рассмотренных поляризаций в обоих кристаллах. Борновский эффективный заряд  $e_b^*/Ze$  также различается в рассматриваемых поляризациях. В кристаллах  $AgAsS_2$  заряд  $e_s^*/Ze$  для поляризации  $E \parallel c$  больше, чем для поляризации  $E \perp c$ , а в кристаллах  $TlAsS_2$  в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \parallel b$  эти заряды равны и несколько больше, чем эффективный заряд в  $AgAsS_2$  (табл. 6). Величины ионных зарядов серы во всех этих кристаллах различаются. В поляризации  $E \parallel c$  в кристаллах  $AgAsS_2$  степень ионности серы 0.16 и меньше, чем в поляризации  $E \perp c$ . Для кристаллов  $TlAsS_2$  ионный заряд серы в обеих поляризациях незначительно различается. Величины ионных зарядов для As, Tl и Ag, т. е. катионов, различаются значительно. Степень ионности мышьяка и серебра в  $AgAsS_2$  в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  различается почти вдвое (табл. 6). Это свидетельствует о том, что ионы серебра и мышьяка поляризуются по-разному электрическим полем световой волны и дают разный вклад в диэлектрическую постоянную этого вещества. Ионный заряд серебра в  $AgAsS_2$  в поляризации  $E \perp c$  в 2.1 больше, чем в поляризации  $E \parallel c$ , что свидетельствует о сильной поляризуемости этих ионов световым полем. В кристаллах  $TlAsS_2$  заряд ионов таллия наименьший (0.03). Это означает, что световая волна почти не поляризует ионы таллия, практически не действует на них. Ионные заряды мышьяка в  $TlAsS_2$  практически равны в обеих поляризациях.

Полученные данные показывают, что в обоих кристаллах характер химической связи, а следовательно, плотность электронного облака анионов и катионов в решетках кристаллов различаются.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. С. Давыдов. ЖЭТФ, **19**, 181 (1949).
- [2] Ю. В. Сливка, Ю. М. Высочанский, В. А. Стефанович, Д. В. Чепур. Опт. и спектроскоп., **51**, 5 (1981).
- [3] В. Ю. Сливка, Ю. М. Высочанский, В. А. Стефанович, В. С. Герасименко, В. Д. Чепур. ФТТ, **24**, 696 (1982).
- [4] E. Hellner, N. Burzlaff. Naturwissenschaften, **51**, 535 (1964).
- [5] M. E. Fleet. Z. Kristallogr., **138**, 147 (1973).
- [6] Г. Н. Жижин, Е. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов. Оптические колебательные спектры кристаллов, **232**. М. (1984).
- [7] K. Wakamura, T. Ogawa, T. Arai. Japan J Appl Phys., **19**, 249 (1980).
- [8] Wakaki, Moriaki. Japan J. Appl. Phys., **24**, 1471 (1985).
- [9] H. D. Lutz, G. Waschenbach, G. Kliche, H. Hacusler. J. Sol. Chem., **48**, 196 (1983).

Редактор: В. В. Чалдышев

---