

УДК 621.315.592 537.311.33

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $CdIn_2S_4$   
И ФОНОННЫЕ МОДЫ  
В НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ  $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$   
СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ**

В. А. Губанов, О. В. Куликова, Л. Л. Кулюк, С. И. Радауцан,  
С. А. Рацеев, Г. И. Саливон, В. Е. Тэзлван, В. И. Цыцану

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в монокристаллах  $CdIn_2S_4$  и  $CdCr_2S_4$  при температурах 1.6, 100 и 300 К. Выполнен теоретико-групповой анализ симметрии фундаментальных колебательных мод кристаллических решеток тройных полупроводников  $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$  со структурой шпинели. С учетом результатов проведенного анализа дана интерпретация полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по исследованию КР света в ряде полупроводников со структурой шпинели  $ZnIn_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_4$ ,  $HgCr_2Se_4$ . Установлена корреляция между видом спектров КР света и содержанием серы в монокристаллах тиноидата кадмия.

Комбинационное рассеяние (КР) света и инфракрасное (ИК) поглощение в тройных полупроводниках  $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$  со структурой шпинели исследовались в ряде работ [1-8], однако до настоящего времени теоретико-групповой расчет форм нормальных колебаний кристаллических решеток таких соединений не проводился. Это затрудняло понимание их динамики и интерпретацию однофононных спектров КР света и ИК поглощения.

В настоящей работе выполнен теоретико-групповой анализ симметрии фундаментальных колебательных мод кристаллических решеток полупроводников  $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$  со структурой шпинели, построены формы фундаментальных нормальных колебаний, экспериментально исследовано КР света в монокристаллах  $CdIn_2S_4$  и  $CdCr_2S_4$ , проведено сравнение с литературными данными для кристаллов  $CdCr_2Se_4$ ,  $ZnIn_2S_4$  и  $HgCr_2Se_4$  [2, 4, 8].

Для полупроводниковых кристаллов  $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$ , характеризующихся пространственной группой  $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$ , 39 оптических фундаментальных мод

$$\Gamma_{\text{опт}} = A_1^+ + 2A_2^- E^+ + 2E^- + F_1^+ + 4F_1^- + 3F_2^+ + 2F_2^-$$

разделяются на 12 активных в КР —  $A_1^+$ ,  $E^+$  и  $3F_2^+$ , 12 активных в ИК поглощении —  $4F_1^-$  и 15 не активных ни в КР, ни в ИК поглощении —  $2A_2^-$ ,  $2E^-$ ,  $F_1^-$  и  $2F_2^-$  [4].

КР возбуждалось излучением криптонового ( $\lambda_{01}=647.1$  и  $\lambda_{02}=568.2$  нм) и гелий-неонового ( $\lambda_{03}=632.8$  нм) лазеров. Рассеянное излучение регистрировалось с помощью спектрометра ДФС-24, охлаждаемого ФЭУ-79 и стандартной системы счета фотонов. Измерения проводились при температурах 1.6, 100 и 300 К в  $90^\circ$ -й геометрии при поляризациях  $x$  ( $zz$ )  $y$  и  $x$  ( $zx$ )  $y$ .

На рис. 1 приведены спектры КР света в монокристаллах при 300 К в различных поляризациях. Кристаллографическая и кристаллофизическая системы координат при этом ориентировались относительно друг друга и элементов симметрии кристаллического класса следующим образом:  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[010] \parallel OZ, OX, OY \parallel (C_2)_1, (C_2)_3$ . Спектр КР в поляризации  $x$  ( $zz$ )  $y$ , в которой активны моды с симметрией  $A_1^+$  и  $E^+$ , содержит

две интенсивные линии 184 и 366  $\text{см}^{-1}$  и ряд линий меньшей интенсивности с частотами 68, 90, 106 и 341  $\text{см}^{-1}$ . В поляризации  $x(zx)y$ , когда активны моды симметрии  $F_2^+$ , наблюдаются три линии — 90, 246 и 310  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 2 кривой 1 изображен неполяризованный спектр КР света в кристалле  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при 1.6 К. Возбуждение осуществлялось излучением с длиной волны  $\lambda_{02}=568.2$  нм, соответствующей полосе прозрачности образца при низкой температуре, причем в отличие от  $\lambda_{01}$  и  $\lambda_{02}$ , не попадающей в область примесной фотолюминесценции [9]. При 300 К, с одной стороны, излучение с  $\lambda_{02}$  в кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  сильно поглощается [1], с другой, люминесценция малоинтенсивна, а ее спектр сдвигается в ИК область, поэтому в случае 90°-геометрии эксперимента КР возбуждалось светом с  $\lambda_{01}$  (кривая 2) или  $\lambda_{03}$ .

Для достижения однозначности в интерпретации однофононных спектров КР в кристаллах со структурой шпинели, следуя методике, изложенной в [10, 11], были построены формы фундаментальных колебаний их решеток (рис. 3). Это позволило на основании качественных соображений установить связь между нормальными колебаниями и их частотами. Из рисунка видно, что внутренние по отношению к наиболее сильно связанным тетраэдрическим комплексам  $(\text{AC}_4)^{6-}$  нормальные колебания, обусловленные смещением атомов С относительно атомов А, разделяются на ква-

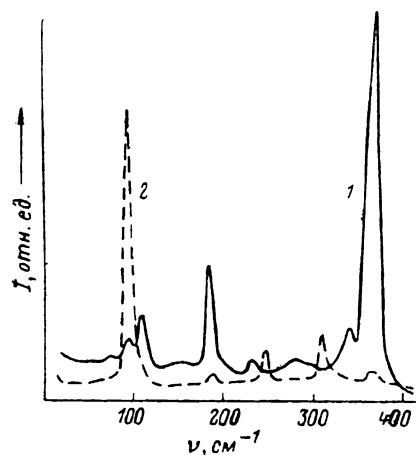


Рис. 1. Спектры КР света в кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при 300 К в поляризациях: 1 —  $x(zx)y$ , 2 —  $x(zx)y$ .

зивалентные и квазидеформационные [12]. Квазивалентные колебания преимущественно связаны с «растяжением» валентных связей А—С, а квазидеформационные — с их «изгибом». Очевидно, что квазивалентные колебания характеризуются большими по величине упругими силовыми постоянными, чем квазидеформационные и, следовательно, им в спектрах КР и ИК поглощения должны соответствовать большие частоты. Из такого рассмотрения следует, что в спектре КР моде с симметрией  $E^+$  должна соответствовать линия 184  $\text{см}^{-1}$ , а моде  $A^+$  — линия 366  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). Из мод симметрии  $F_2^+$  наименьшему сдвигу 90  $\text{см}^{-1}$  соответствует квазидеформационная мода  $(F_2^+)_3$ . Из мод  $(F_2^+)_1$  и  $(F_2^+)_2$  большим сдвигом (310  $\text{см}^{-1}$ ) должна обладать мода  $(F_2^+)_1$ , у которой проекции смещения атомов С на направление смещений атомов А направлены противоположно смещению атома А. С меньшей частотой 246  $\text{см}^{-1}$  связана мода  $(F_2^+)_2$ , обусловленная движением атомов А и С, характеризующихся меньшими значениями упругих постоянных. При этом проекции атомов С на направление смещения атомов А одинаковы с ним по знаку.

Значительная интенсивность мод симметрии  $F_1^-$ , наблюдаемая в спектрах КР ряда образцов при возбуждении излучением с частотой, далекой от электронных резонансов ( $\lambda_{01}$ ,  $\lambda_{03}$ ), связана, по-видимому, с тем, что решетка кристаллов  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  имеет структуру частично обращенной шпинели [13, 14]. Степень обращенности изменяется в зависимости от технологических режимов получения кристаллов [6]. В такой решетке атомы двухвалентных катионов А и трехвалентных катионов В частично замещают друг друга, ее симметрия описывается только тождественным элементом, не содержит трансляций и, следовательно, не может характеризоваться пространственной группой. Такое понижение симметрии приводит к частичному нарушению правил отбора для КР и ИК поглощения. Это обстоятельство не учтено в [6], где симметричный анализ проведен в предпо-

ложении, что решетка частично обращенной шпинели описывается пространственной группой  $T_d^2$  ( $-43m$ ).

При возбуждении КР излучением с частотой, близкой к электронным резонансам ( $\lambda_{02}$ ), в спектрах, как правило, возрастает интенсивность линий, соответствующих модам, запрещенным в КР. В соответствии с литературными данными с рассеянием на модах симметрии  $F_1^-$  можно связать линии с частотами 68, 224, 274 и 297  $\text{см}^{-1}$  (300 К). Слабые линии 140, 155, 320  $\text{см}^{-1}$  (300 К), невозпроизводимые по интенсивности от образца к образцу, соответствуют оптическим модам 1-го порядка, запрещенным как в КР, так и ИК поглощению и, по-видимому, также обусловлены нарушением правил отбора. Линия 106  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается с по-

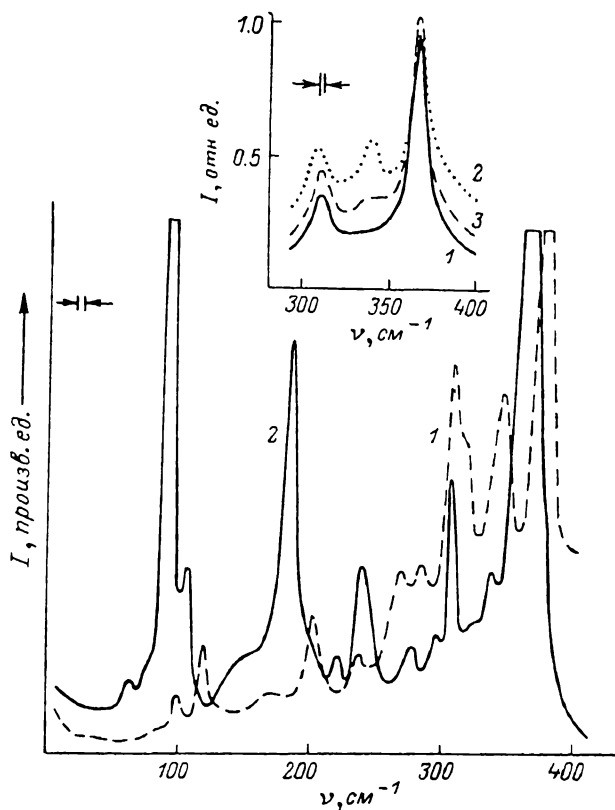


Рис. 2. Неполяризованные спектры КР света в  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

1 — при 1.6 К и  $\lambda_{02}=568.2$  нм, 2 — при 300 К и  $\lambda_{01}=647.1$  нм. На вставке — фрагменты спектров для стехиометрического по исходному составу образца, подвергнутого термическому отжигу: 1 — исходный спектр, 2 — отжиг в вакууме, 3 — повторный отжиг в парах серы;  $T=300$  К,  $\lambda_{03}=633$  нм.

нижением температуры, в спектре КР при 1.6 К отсутствует. Это свидетельствует о том, что она, как отмечалось и в [3], принадлежит к спектру КР второго порядка. Относительная интенсивность линии 341  $\text{см}^{-1}$  также увеличивается при понижении температуры и приближении частоты возбуждаемого излучения к электронным резонансам. Кроме того, интенсивность этой линии определялась технологическими условиями получения монокристаллов. Для образцов стехиометрического состава этот пик практически не наблюдался; в монокристаллах же, выращенных с дефицитом по сере, его интенсивность становится сравнимой с амплитудой линии 366  $\text{см}^{-1}$ . Относительную интенсивность пика 341  $\text{см}^{-1}$  можно также варьировать путем термического отжига кристалла в вакууме или парах серы соответственно (вставка на рис. 2). Это обстоятельство с учетом одинаковой симметрии ( $A_1^+$ ) линий 366 и 341  $\text{см}^{-1}$  позволяет утверждать, что последняя связана с локальными колебаниями, обусловленными вакансиями серы.

Следует отметить, что в [3] линия  $341\text{ см}^{-1}$  была приписана локальной моде железа. В исследованных нами образцах примесь железа не содержалась.

Из мод симметрии  $F_1^-$  наименьшей частоте  $68\text{ см}^{-1}$  должна соответствовать квазидеформационная мода ( $F_1^-$ ), наибольшей частоте  $297\text{ см}^{-1}$  — мода ( $F_1^-$ )<sub>3</sub>, а средним частотам  $224$  и  $274\text{ см}^{-1}$  — смешанные валентно-деформационные моды ( $F_1^-$ )<sub>2</sub> и ( $F_1^-$ )<sub>5</sub> соответственно. При этом мода ( $F_1^-$ )<sub>2</sub>,

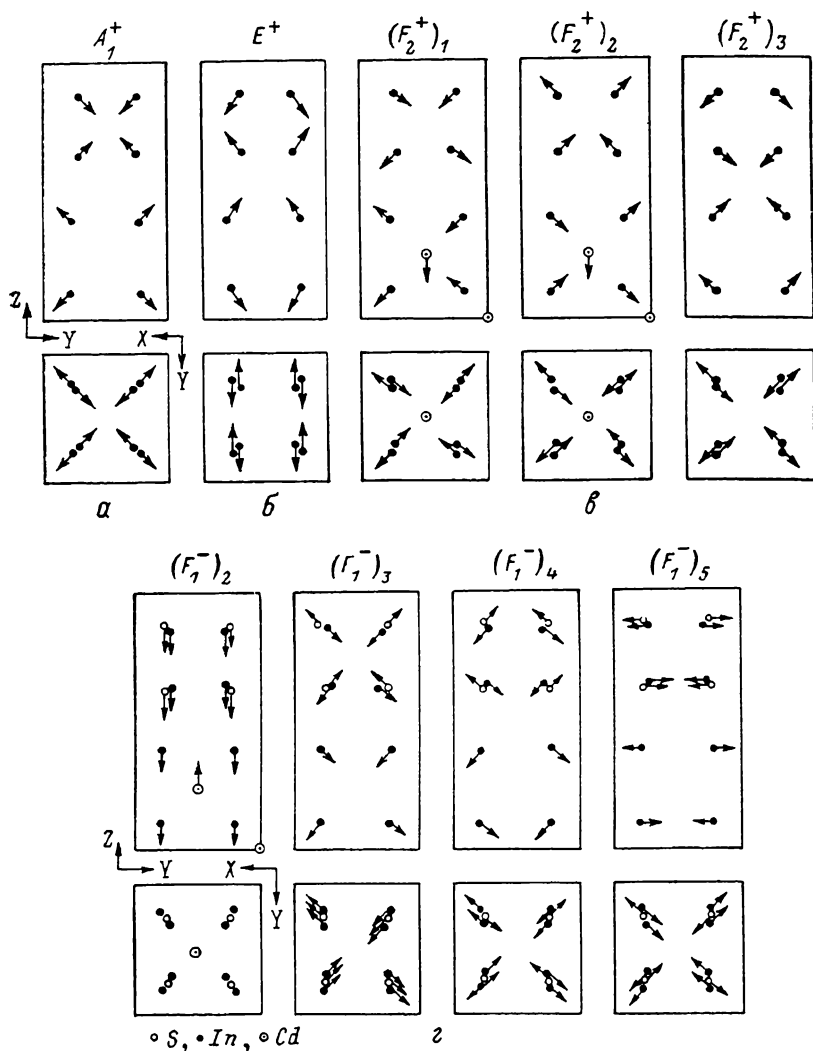


Рис. 3. Формы нормальных фундаментальных колебательных мод для симметрии. а —  $A_1^+$ , б —  $E^+$ , в —  $F_2^+$ , г —  $F_1^-$ .

по-видимому, будет соответствовать меньшей частоте, чем мода ( $F_1^-$ )<sub>5</sub>, поскольку общая колебательная масса для нее выше.

Частоты колебаний, активных в КР и ИК поглощении, для кристаллов  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  при 300 К приведены в таблице. Результаты для  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  определены из наших измерений, а частоты колебаний решеток  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  взяты из работ [1, 4, 8].

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что, как это следует из анализа форм нормальных колебаний, замена атомов In в структуре  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  на более чем в 2 раза легкие атомы Cr приводит к увеличению частоты всех оптических колебаний симметрии  $F_1^-$ , оставляя частоты колебаний с симметрией  $A_1^+$ ,  $E^+$  и  $E_2^+$  практически неизменными. Замена ато-

Тип симметрии	Соединение				
	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> [°]	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> [°]	HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> [°]
A <sup>+</sup>	366	390	224	372	236
E <sup>+</sup>	184	254	140	184	153
(F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>3</sub>	90	101	93	72	60
(F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	246	285	150	253	163
(F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>1</sub>	310	350	263	—	207
(F <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) <sub>4</sub>	68	117	78	—	—
(F <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	224	205	209	221	—
(F <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) <sub>5</sub>	274	325	363	272	—
(F <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) <sub>3</sub>	297	408	294	310	—

мов S в CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> на имеющие вдвое большую массу атомы Se приводит к уменьшению частот всех оптических колебаний (за исключением квази-деформационной моды (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub>, некоторое увеличение частоты которой, вероятно, связано с увеличением характеризующих эту моду упругих постоянных). Замена атомов Cd в решетке CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> на почти в 2 раза более легкие атомы Zn должна привести к увеличению частот двух мод симметрии F<sub>2</sub><sup>+</sup>—(F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>1</sub> и (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> и одной моды симметрии F<sub>1</sub><sup>-</sup>—(F<sub>1</sub><sup>-</sup>)<sub>4</sub>. Частоты остальных оптических мод должны остаться неизменными. Если учесть, что уменьшение частоты моды (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub> может быть связано с уменьшением силовых постоянных в ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (а именно эта мода должна была сохранить свою частоту), то небольшое увеличение частот мод (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>1</sub> и (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> следует считать соответствующим изложенной выше интерпретации. Три моды симметрии F<sub>1</sub><sup>-</sup>—(F<sub>1</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>, (F<sub>1</sub><sup>-</sup>)<sub>3</sub> и (F<sub>1</sub><sup>-</sup>)<sub>5</sub> практически сохраняют свои частоты.

Таким образом, проведенный полный симметричный анализ, включающий нахождение форм нормальных колебаний для высокосимметричных кристаллов со структурой шпинели, позволил наиболее адекватно интерпретировать основные характеристики фононных спектров тройных полупроводников A<sup>IV</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> и качественно объяснить их разнообразие.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Koshzuka N., Yokoyama Y., Hiruma H., Tsushima T. Sol. St. Commun., 1975, vol. 16, N 8, p. 1011—1014.
- [2] Unger W. R., Farnworth B., Irwin J. C., Pink H. Phys. St. Sol. (a), 1978, vol. 46, N 1, p. 81—87.
- [3] Van den Boom H., Haanstra H. J. Raman Spectroscopy, 1974, N 2, p. 265—274.
- [4] Brüesch P., D'Ambrogio F. Phys. St. Sol. (b), 1972, vol. 50, N 2, p. 513—526.
- [5] Shimizu H., Ohbayashi Y., Yamamoto K., Abe K. J. Phys. Soc. Japan, 1975, vol. 3, p. 750—759.
- [6] Kerimova T. G., Salaev E. Yu., Khidirov A. Sh., Dervisov N. G., Efendiev Sh. H. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 113, N 2, p. K107—K109.
- [7] Koshzuka N., Yokoyama Y., Hiruma H., Tsushima T. Sol. St. Commun., 1976, vol. 18, N 9/10, p. 1333—1336.
- [8] Iliev M. N., Anastassakis E., Arai T. Phys. St. Sol. (b), 1978, vol. 86, N 2, p. 717—723.
- [9] Grilli E., Guzzi M., Cappelletti P., Mascalonov A. V. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 59, N 3, p. 755—764.
- [10] Пуле А., Мамье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973. 437 с.
- [11] Горбань И. С., Губанов В. А., Саливон Г. И., Янчук Э. З. УФЖ, 1985, № 2, с. 202—212.
- [12] Суцинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.
- [13] Czaja W., Krausbauer L. Phys. St. Sol., 1969, vol. 33, N 1, p. 191—199.
- [14] Joshi N. V. J. Phys. Chem. Sol. 1980, vol. 410, N 9, p. 943—945.

Институт прикладной физики  
АН МССР  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
30 марта 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 августа 1987 г.