

ОПТИЧНІ ФОНОНИ В КРИСТАЛАХ $A^I_2B^{VI}C^{VII}_6$

В.М.Каменщиков, В.О.Стефанович, Л.М.Сусліков

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

Досліджується комбінаційне розсіювання світла в кристалах Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 . Методом фактор-групового аналізу виконано розрахунок фононного спектру вказаних кристалів. Визначено кількість мод, активних у спектрах КР, їх симетрію і правила відбору. Проведено ототожнення спостережених у спектрах КР мод з коливаннями атомів, що складають кристал.

Кристали халькогалогенідів лужних металів $A^I_2B^{VI}C^{VII}_6$ (де A^I – K, Rb, Cs; B^{VI} – S, Se, Te; C^{VII} – Cl, Br, I) утворюють широкий клас напівпровідникових сполук, фізичні властивості яких практично не вивчені [1–3]. Дані рентгеноструктурних досліджень показують, що халькогалогеніди лужних металів кристалізуються у кубічній структурі, яка описується просторовою групою симетрії $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ (за винятком K_2TeBr_6) [4, 5]. Це вказує на перспективність використання даних сполук у пристроях модуляції і сканування оптичного випромінювання [6, 7] і визначає актуальність комплексного експериментального дослідження оптичних властивостей кристалів $A^I_2B^{VI}C^{VII}_6$.

У даній роботі досліджується фононний спектр кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 . При цьому використовується метод комбінаційного розсіювання світла (КРС). Крім незалежної ідентифікації структури досліджуваних сполук, даний метод дозволяє отримати цінну інформацію про характер взаємодії атомів, що складають кристал, і природу хімічного зв'язку між ними. Дослідження проводилися при температурі 300 К.

Монокристали Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 отримано методом Бріджмена. Швидкість переміщення фронту кристалізації була 0,1–0,3 мм/год, градієнт температури у зоні кристалізації – 2–4 К/мм. Відпал при температурі 473 К проводився протягом 3 діб, а охолодження до кімнатної темпера-

тури – зі швидкістю 30 К/год. Таким чином було отримано монокристалічні зразки Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 довжиною 25–55 мм і діаметром 15–22 мм.

Для монокристалів даних сполук відсутній розрахунок фононного спектру. Тому спочатку методом позиційної симетрії [6, 7] було проведено розрахунок коливного спектру досліджуваних кристалів. Сполуки Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 кристалізуються у кубічній структурі (просторова група $O_h^5 - Fm\bar{3}m$) з 4 формульними одиницями в елементарній комірці. Атоми у кристалічній ґратці займають позиції: 8Rb (Cs) у позиції (d): (0; 1/2; 1/4); 4Te у позиції (a): (0;0;0); 8Br у позиції (e): (0; 0; 0,2509); 16Br у позиції (h): (0,2341; 0,2756; 0). Період ґратки $a = 10,918 \text{ \AA}$ (Cs_2TeBr_6) і $10,713 \text{ \AA}$ (Rb_2TeBr_6). Оскільки ґратка Браве – гранецентрована, примітивна комірка містить 9 атомів. Просторова група O_h^5 характеризується наступним набором можливих атомних позицій: $2O_h(1)$; $T_d(2)$; $D_{2h}(6)$; $C_{4v}(6)$; $C_{3v}(8)$; $3C_{2v}(12)$; $2C_s(24)$; $C_1(48)$. Із результатів рентгеноструктурного аналізу слідує, що атоми Rb і Cs займають позиції, симетрія яких описується точковою групою T_d , атоми Te займають позиції з симетрією O_h , а атоми Br – позиції з симетрією C_{4v} . З урахуванням цих даних фактор-груповий аналіз коливного спектру кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 приводить до результатів, представлених у таблиці 1.

Таблиця 1

Фактор-груповий аналіз коливань ґратки кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 .

Кількість і тип атомів	Тип позиційної симетрії, що містить трансляцію C_{4v} T_d O_h	Кореляція	Фактор-група	Кількість коливань	Симетрія	Активність
			O_h			
6Br	A_1		A_{1g}	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	КР
	E		E_g F_{1g}	1 1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	КР
2Cs	F_2		F_{2g} F_{1u}	2 4	$\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$ μ_x, μ_y, μ_z	КР ІЧ
Te	F_{1u}		F_{2u}	1		

З таблиці 1 видно, що коливання ґратки досліджуваних кристалів розподіляються по незвідних зображеннях фактор-групи O_h кристала у центрі зони Брілюена таким чином:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + F_{2u}$$

Акустичні моди мають симетрію $\Gamma_{\text{акуст.}} = F_{1u}$, тому

$$\Gamma_{\text{опт}}(k=0) = A_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + 2F_{2g}(\text{КР}) + 3F_{1u}(\text{ІЧ}).$$

Внаслідок наявності у даних кристалах центру симетрії діє правило заборони, і у спектрах комбінаційного розсіювання світла активні тільки 4 коливні моди: по

одній моді симетрії A_{1g} і E_g і дві моди симетрії F_{2g} .

Експериментальні дослідження спектрів КРС проводились на спектрометрі ДФС-24, у якому диспергуючими елементами служать дві однакові дифракційні ґратки (репліки) з кількістю штрихів 1200 на 1 мм, які працюють у першому дифракційному порядку. Приймачем випромінювання був фотоелектронний помножувач ФЭУ-79. Послідовність усереднених з заданою постійною часу миттєвих значень інтенсивності світлового потоку реєструвалась електричною схемою і записувалась самописцем ПДА-І. Далі отримані спектри оброблялись за допомогою комп'ютерної техніки.

Збудження спектрів КРС здійснювалось гелій-неоновим лазером ЛГН-215

($\lambda=0,6328$ мкм, $W=50$ мВт), який працював у одномодовому режимі. Використовувалася 90-градусна геометрія розсіювання, яка забезпечує максимальний збір розсіяного світла. Така геометрія експерименту дозволяє найкращим чином позбутися паразитного тиндалівського і релєївського розсіювання. Поляризація розсіяного випромінювання контролювалася поляризаційною призмою. Спектральне розділення було 1 см^{-1} . Відносна похибка вимірювання інтенсивностей у максимумах ліній, а також спотворення напівширини їх контурів по відношенню до істинної напівширини спектральних ліній становить не більше 1%. Для вимірювань використовувалися монокристали хорошої оптичної якості, орієнтовані по площинах $\{100\}$.

На рис. 1 представлено отримані спектри КРС кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 , а у таблиці 2 – частоти всіх спостережених мод і їх симетрія. Результати експерименту узгоджуються з даними теоретичних розрахунків: у спектрах КРС дійсно спостерігаються чотири коливні моди на відміну від результатів [8], де було зафіксовано тільки три моди. Коливання симетрії F_{1u} можна спостерігати тільки у спектрах ІЧ-пропускання (відбивання). Відомо, що інколи рентгеноструктурний аналіз дає декілька модифікацій структурного упорядкування атомів, що складають кристал, і не дозволяє зробити однозначний висновок відносно симетрії кристалічної ґратки сполуки. Відомо, що у цьому випадку дослідження спектру КРС дає можливість встановити істинну симетрію кристала. Розрахунок фононного спектру досліджених сполук було проведено, виходячи з симетрії, встановленої рентгеновським методом. Було отримано, що у спектрах КР активні тільки чотири моди. Експериментальні дослідження підтвердили результати теоретичних розрахунків: у спектрах КР дійсно спостерігається тільки чотири моди. Виходячи з цього, структура даних кристалів дійсно описується просторовою групою $O_h^5 - Fm\bar{3}m$.

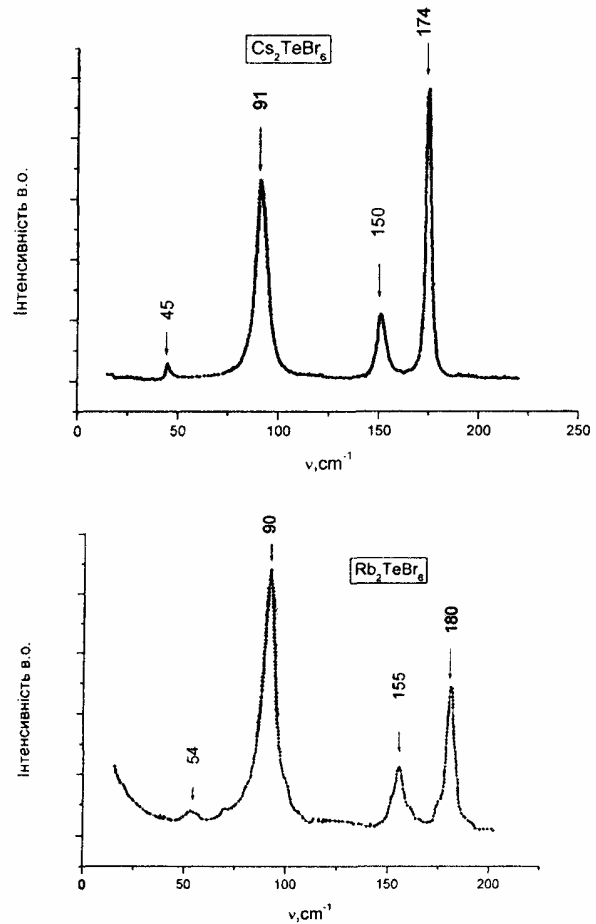


Рис.1. Спектр комбінаційного розсіювання світла кристалів Rb_2TeBr_6 (а) і Cs_2TeBr_6 (б).

Таблиця 2.
КР активні моди кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6

Симетрія	Частота, см^{-1}	
	Rb_2TeBr_6	Cs_2TeBr_6
A_{1g}	180	174
E_g	155	150
F_{2g}	90	91
F_{2g}	54	45

Кубічна симетрія кристалів, невелика кількість ліній, активних у спектрах КРС та особливості структурного упорядкування атомів, що складають дані кристали, дозволяють провести коректну ідентифікацію спостережених коливань, вико-

ристовуючи вимірювання у неполяризованому світлі. Дійсно, аналіз показує, що структура даних сполук формується щільно упакованими шарами $\{Rb(Cs)Br_3\}$, при цьому половина октаедричних пустот $[Br_6]$ заповнена атомами Te. Це дає можливість виділити ізольоване структурне угруповання атомів $TeBr_6$ з симетрією октаедра O_h . Тоді колильний спектр кристала можна розглядати як складений із внутрішніх коливань структурного комплексу $TeBr_6$ і зовнішніх коливань даного комплексу відносно атомів Rb (Cs). Нормальні коливання вільної октаедричної молекули, які детально розглянуто у роботі [9], мають вид, показаний на рис. 2. У спектрах комбінаційного розсіювання світла „вільної” октаедричної молекули активні два валентних коливання ν_1 і ν_2 , відповідно A_{1g} і E_g симетрії і одне деформаційне коливання ν_3 симетрії F_{2g} . Для іонів $TeBr_6^{2-}$ у водному розчині визначено значення частот ν цих коливань: $\nu_1 = 166 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 151 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3 = 74 \text{ см}^{-1}$ [9, 10]. Подібність структур іона $TeBr_6^{2-}$ і досліджуваних кристалів дозволяє припустити, що кристалічне поле не призводить до помітного спотворення іона $TeBr_6^{2-}$ і порушення правил відбору для його коливного спектру. Виникнення кристалічного поля може призвести до незначної зміни частот спостережуваних мод, що і спостерігається на експерименті. Виходячи з цього, коливні моди з частотою $\nu = 174 - 180 \text{ см}^{-1}$ кристалів Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 можна віднести до повносиметричних валентних коливань A_{1g} -симетрії атомів броду, моди в області $150-155 \text{ см}^{-1}$ – відповідно до антисиметричних валентних коливань E_g -симетрії, а в області $90-91 \text{ см}^{-1}$ – до тричі вироджених мод симетрії F_{2g} , що відповідають деформаційним коливанням комплексу $TeBr_6$. Для вільної молекули $TeBr_6$ у спектрі КРС спостерігається тільки одна мода симетрії F_{2g} . У сполуках Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 внаслідок наявності атомів лужних металів і виникнення кристалічного поля з'являється ще одна мода симетрії F_{2g} , активна

у спектрі КРС (табл. 1). Природно ототожнити її з зовнішніми коливаннями структурного комплексу $TeBr_6$ відносно атомів Rb та Cs, які знаходяться в октаедричних пустотах. Частота відповідних коливань локалізується у області 45 см^{-1} для кристала Cs_2TeBr_6 і 54 см^{-1} для кристала Rb_2TeBr_6 (рис. 1). Незначна різниця електронегативностей атомів Te і Br свідчить про те, що зв'язок Te – Br має переважно ковалентний характер. Це призводить до суттєвої зміни поляризованості при взаємних коливаннях даних атомів і значної інтенсивності ліній КРС, що відповідають цим коливанням (рис. 1). У цей же час зв'язок Rb – $(TeBr_6)$ має виражений іонний характер, і лінія КРС, що відповідає даному коливанню, характеризується низькою інтенсивністю у спектрі. Зауважимо, що заміна атома Rb у ряді цих кристалів на більш важкий атом Cs слабо впливає як на частоти фононних мод у центрі зони Брілюена (табл. 2), так і на інтенсивності відповідних ліній КРС.

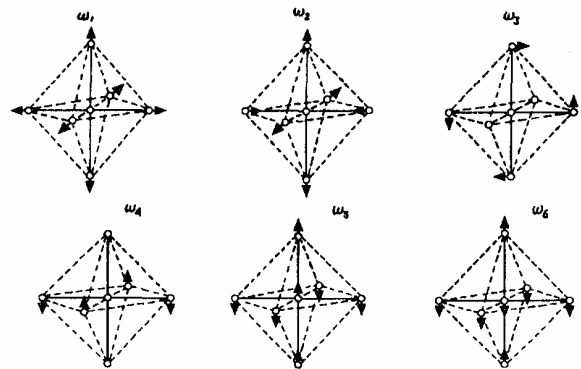


Рис.2. Форма нормальних коливань октаедричної молекули (іона) $TeBr_6$.

Отже, в результаті виконаних досліджень вперше проведено розрахунок коливного спектру сполук Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeBr_6 , експериментально виміряно спектри комбінаційного розсіювання і проведено ототожнення спостережених мод з коливаннями атомів кристалічної ґратки сполук.

Література

1. В.А.Гринько, В.В.Сафонов, В.И.Ксензенко, Б.Г. Коршунов, ЖНХ 17, 6, 1755 (1972).
2. Г.М.Серебрянникова, В.В.Сафонов, Г.Р.Алахвердов и др. ЖНХ, 18, 1. 155 (1973).
3. В.В.Сафонов, Т.В.Кузина, Л.Г. Титов и др.. ЖНХ 21, 4,585(1976).
4. A.K.Das, I.D.Brown, Canad. J. Chem. 44, 939 (1966).
5. W. Abriel, J. Ihringer, J. Sol. State Chem. 52, 274 (1984).
6. Ю.К.Ребрин. Управление оптическим лучом в пространстве (Советское радио, Москва, 1977).
7. Е.Р.Мустель, В.Н.Парыгин. Методы модуляции и сканирования света (Наука, Москва, 1970).
8. К.И.Петров, А.В.Конов, Ю.М.Головин, В.А.Гринько, В.В.Сазонов, В.И.Ксензенко, ЖНХ 19, 82 (1974).
9. К.Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния (Иностранная литература, Москва, 1952).
10. Применение спектров комбинационного рассеяния. Под ред. А.Андерсона (Мир, Москва, 1977).

OPTICAL PHONONS IN $A^I_2B^{VI}C^{VII}_6$ CRYSTALS

V.M.Kamenshchikov, V.O.Stefanovich, L.M.Suslikov

Uzhhorod National University, Voloshyn St., 54, Uzhhorod, 88000

Raman scattering in Rb_2TeBr_6 and Cs_2TeBr_6 crystals is investigated. The assignment of the phonon spectrum of these crystals is performed by factor-group analysis method. Number of modes, active in Raman scattering spectra, their symmetry and selection rules are determined. Identification of observable modes with the vibrations of atoms making the crystal is carried out.