

УДК 537.226; 621.315; 538.936
PACS 33.20.Fb; 33.20.Tr;

Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи A_4VX_6

А. Франів¹, М. Соловійов¹, О. Футей¹,
О. Гомонай², А. Кашуба¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: franiv@ukr.net

²Ужгородський національний університет
вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна

Приведено результати теоретичних розрахунків фононних спектрів кристалів групи A_4VX_6 (Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6). За кімнатної температури кристали описуються центросиметричною тетрагональною просторовою групою симетрії $R4/mnc$. Представлено класифікацію основних фононних мод кристалу. З'ясовані правила відбору для спектрів комбінаційного розсіювання (СКР) кристалів групи A_4VX_6 . Приведено СКР кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 , ідентифіковано максимуми їх положення.

Ключові слова: заборонена зона, спектри комбінаційного розсіювання, екситон, фононні спектри

Вступ

Пошук нових функціональних матеріалів та способів керування їхніми властивостями - це одне із завдань фізики напівпровідників і діелектриків. При вивченні кристалів змінного складу фононна підсистема дуже чутлива до змін вмісту компонентів. Фононний спектр кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 досі детально не вивчався. Відомо лише декілька робіт у цьому напрямку [1, 2], але тільки з експериментальною складовою. Теоретичні обчислення фононних мод представлені в роботі [3]. В даній роботі представляємо результати експериментальних досліджень СКР [4] та їхню відповідність теоретичним розрахункам.

1 Методика експерименту

Вирощування монокристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 здійснювалось методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцових ампулах діаметром 12 мм з конічним дном. Ампули з сумішшю очищених вихідних галоїдів необхідного молярного складу відкачувались до тиску 10^{-5} мм рт. ст. протягом 3 год. при одночасному нагріванні до

$T=200-300^{\circ}\text{C}$, після цього відпалювали та поміщали в ростову піч. В процесі росту ампула опускалась через зону кристалізації з швидкістю $0,5\text{ мм/год}$. Температура у верхній частині печі встановлювалась приблизно на 50°C вище температури плавлення речовини. Температура нагрівників підтримувалась постійною електронною схемою регулювання, яка забезпечувала стабільність температури в зоні росту кристала в межах $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Після завершення росту температура печі знижувалась до 250°C і кристали відпалювались протягом доби. Дослідження СКР проводилось на установці ДФС-52. Випромінювання аналізувалось з допомогою подвійного монохроматора ДФС-52(ЛОМО) з використанням дифракційних ґраток 1800 штрихів/мм . Як приймач використовували фотопомножувач ФЕП-136, що працює в режимі реєстрації фотонів. Для збудження використовуємо твердотільні лазери.

2 Результати та обговорення

Як повідомлялось раніше [1] параметри ґратки для основних кристалографічних осей були отримані з даних дифракції рентгенівських променів. Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 кристалізується в центросиметричній тетрагональній сингонії з просторовою групою $R4/mnc$. При вивченні кристалів змінного складу фононна підсистема надзвичайно чутлива до змін вмісту компонентів і до стехіометричних порушень та структурних перетворень. Тому дослідження коливних спектрів таких систем є добрим інструментом для вивчення тонких явищ і з'ясування їх механізмів. Знаючи положення атомів в елементарній комірці [2] за допомогою теоретико-групового аналізу було проведено розрахунки характерів вібраційних представлень [3, 5]. Для здійснення теоретико-групової симетричної класифікації фононних мод за стандартною методикою [5] були обчислені характери вібраційного представлення Γ_ν , що відповідають коливанням комірки як цілого. Оскільки при розгляді акустичних мод число інваріантних (нерухомих) частинок $N=1$ (за об'єкт слугує примітивна комірка як ціле), то для симетричної операції R характер:

$$\chi_a(R) = \pm 1 + 2\cos\theta(R).$$

При обчисленні характерів представлень Γ_ν потрібно для кожної операції R визначити конкретне число інваріантних атомів N_R примітивної комірки та перемножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску.

$$\chi_\nu(R) = N_R(\pm 1 + 2\cos\theta(R)).$$

Як видно, представлення χ_ν і χ_a є звідними. Розклад за характеристиками незвідних представлень Γ_i фактор-групи здійснено за співвідношенням:

$$a_{\nu,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_\nu(R) \chi_i(R)$$

та

$$a_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_a(R) \chi_i(R)$$

де, коефіцієнти розкладу $a_{\nu,i}$ вказують на сукупність і типи усіх фононних мод в тому числі акустичних $a_{a,i}$. Таким чином, теоретико-груповий аналіз дає таку класифікацію коливних мод ґраток $A_4\text{BX}_6$:

$$\Gamma_\nu = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 11E_u.$$

А також встановлені моди які відповідають оптичним та акустичним віткам:

$$\Gamma_a = A_{2u} + E_u.$$

$$\Gamma_{\text{опт.}} = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 4A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 10E_u.$$

В кристалі наявні сукупності нормальних коливань, з поміж яких можна виокремити повносиметричні, зовнішні трансляційні та близькі до лібраційних. Оптичні моди, згідно розкладу, відповідають сукупності нормальних коливань. Знаючи симетрію компонент дипольного моменту (Γ_μ) і пам'ятаючи, що в ІЧ- спектрах активні коливання, при яких змінюється будь-яка компонента дипольного моменту, неважко показати, які саме з фундаментальних коливань будуть проявлятися в ІЧ- спектрах. Тому в ІЧ- спектрах будуть активні A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} та E_u моди. В СКР проявляється ті коливання, симетрія яких збігається з симетрією компонент тензора поляризованості. У спектрах комбінаційного розсіювання будуть активні наступні типи коливань: A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} і E_g . Інтенсивність смуг СКР описує формула:

$$I_{\text{кр.}} = I_0 \frac{\omega^4}{4\pi c^3} \alpha_{ij}^2.$$

Таким чином в СКР повинні бути інтенсивні повносиметричні коливання типу A_{1g} , які поляризовані. Решта мод в порівнянні із A_{1g} будуть слабшими.

Спектри комбінаційного розсіювання для кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 представлені на рисунку 1. Отримані результати для наших кристалів показує один інтенсивний пік з центром в точці $104,8 \text{ см}^{-1}$ для Tl_4CdI_6 та $135,2 \text{ см}^{-1}$ для Tl_4HgI_6 .

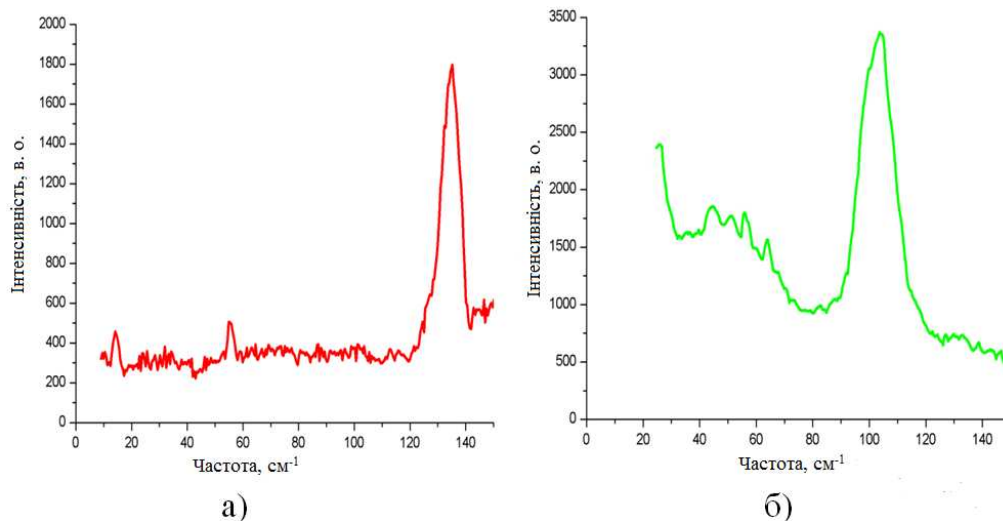


Рис. 1: Спектри комбінаційного розсіювання кристалу Tl_4HgI_6 (а) та Tl_4CdI_6 (б).

Порівнюючи експериментальні дослідження із теоретичними розрахунками була встановлена відповідність фононних мод із максимумами СКР (див. табл. 1).

Tl ₄ CdI ₆		Tl ₄ HgI ₆	
СКР, см ⁻¹		СКР, см ⁻¹	
Експеримент	Теоретична інтерпретація	Експеримент	Теоретична інтерпретація
26,0	E _g	14,1	E _g
44,8	A _{1g}	54,9	B _{2g}
51,7	E _g	135,2	A _{1g}
55,5	B _{2g}		
63,5	A _{1g}		
104,8	A _{1g}		

Табл. 1: Фононні моди та їхня відповідність положенням максимумам СКР.

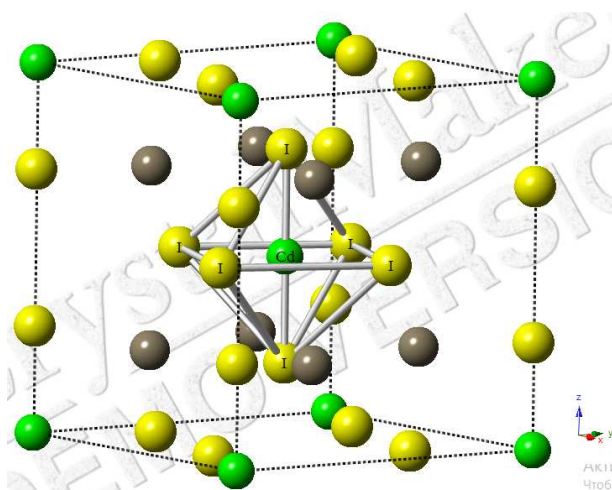


Рис. 2: Зображення кристалу Tl₄CdI₆ (I- жовтий, Tl- сірий та Cd- зелений колір) при температурі 296 К, з зображенням октаедра CdI₆ - мода A_{1g} (Зображення побудовано в програмному пакеті CrystalMaker Software demoverion).

Мода A_{1g} з енергією 104,8 см⁻¹ для Tl₄CdI₆ та 135,2 см⁻¹ - Tl₄HgI₆ відповідає коливанням октаедра CdI₆ та HgI₆ (див. рис. 2), відповідно які приводять до його розтягу і стиску вздовж осі \vec{c} кристала. Наступна інтенсивна мода B_{2g} (54,9 см⁻¹ для Tl₄HgI₆ та 55,5 см⁻¹ - Tl₄CdI₆) - це суперпозиція розтягу і зсуву. Мода E_g відповідає згинним коливанням іонів йоду у площині \vec{ab} кристала.

Висновки

З теоретико-групового аналізу здійснена симетрична класифікація фононних мод. Згідно теоретичними розрахунками в кристалі наявні сукупності нормальних коливань, з яких можна виокремити повносиметричні, зовнішні трансляційні та близькі до лібраційних. Приведено експериментальні спектри комбінаційного розсіювання кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Встановлено їхню відповідність теоретично передбаченим та встановлено природу основних коливань кристалів.

Список використаної літератури

1. *M. Piasecki* Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 / M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A.O. Fedorchuk, O.S. Kushnir, V.A. Franiv, A.V. Franiv, G. Myronchuk, K.J. Plucinski// J Mater Sci: Mater Electron. – 2013. P. 1187-1193.
2. *D.V. Badikov* Growth and X-ray Diffraction Study of Tl_4HgI_6 Crystals / D.V. Badikov, V.V. Badikov, G.M. Kuz'micheva, V.L. Panyutin, V.B. Rybakov, V.I. Chizikov, G.S. Shevyrdyaeva, E.S. Shcherbakova// МАИК "Наука/Interperiodica". – 2004. - Vol. 40, №3. - P. 314-320.
3. *A.I. Кашуба* Теоретико-груповий аналіз фононних спектрів кристалу Tl_4HgI_6 / А.І. Кашуба, О.М. Попель, О.В. Бовгира, А.В. Франів, М.В. Соловійов// Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2015. №38. -с. 64-69.
4. *M. Solovyov* Lattice vibrations of crystals A_4BX_6 : Raman spectra/ M. Solovyov, A. Kashuba, O. Bovgyra, A. Franiv//Тези доповідей на Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів "MEICS-2015". – 2015. – С. 201–203.
5. *А. Пуле* Колебательные спектры и симметрия кристаллова/ А. Пуле, Ж.-П. Матье// М. "Мир". – 1973. – 437 с.

Стаття надійшла до редакції 05.05.2016
прийнята до друку 17.06.2016

Raman spectra of A_4BX_6 crystals groups

A. Franiv¹, M. Solovyov¹, O. Futey¹,
O. Gomonnai², A. Kashuba¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: franiv@ukr.net*

²*Uzhgorod National University
Voloshina Str., 54, 88000 Uzhgorod, Ukraine*

In this work the results of theoretical and experimental calculations of phonon spectra of crystals groups A_4BX_6 are presented. The compounds of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 are isomorphous with each other and crystallize in a tetragonal lattice with the space group of $P4/mnc$. Based on group theory analysis the symmetry classification of phonon modes carried out. Moreover the distribution of vibrations for symmetry classes of single crystals and the selection rules for vibrations in the Raman spectra are obtained.

Key words: bandgap, Raman spectra, exciton, phonon spectra

Спектры комбинационного рассеяния кристаллов группы A_4BX_6

А. Франив¹, Н. Соловьёв¹, А. Футей¹,
А. Гомонай², А. Кашуба¹

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: franiv@ukr.net*

²*Ужгородский национальный университет
ул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Украина*

Представляются результаты теоретических расчетов фононных спектров кристаллов группы A_4BX_6 (Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6). При комнатной температуре кристаллы описываются центросимметричною тетрагональною пространственною группой симметрии $P4/mnc$. Представлена классификация основных фононных мод кристалла. Выяснены правила отбора для спектров комбинационного рассеяния (СКР) кристаллов группы A_4BX_6 . Приведены СКР кристаллов Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 , идентифицированы максимумы их положения.

Ключевые слова: запрещена зона, спектры комбинационного рассеяния, экситоны, фононные спектры