

Фононний спектр кристалів твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

А.І. Кашуба*, С.В. Апунович

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна

(Одержано 08.12.2015, опубліковано online 15.03.2016)

Повідомляється про синтез, вирощування та структурні дослідження новосинтезованих кристалів твердих розчинів заміщення (ТРЗ) $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Проведено симетрійний аналіз фононних спектрів кристалів ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в області концентрацій $0,4 < x < 0,9$ при кімнатній температурі ($T = 293 \text{ K}$). Представлено класифікацію основних фононних мод кристалу. З'ясовані правила відбору для спектрів комбінаційного розсіяння (СКР) та інфрачервоних (ІЧ) спектрів кристалів ТРЗ. Приведено СКР ТРЗ та ідентифіковано максимуми їх положення.

Ключові слова: Концентраційна залежність, Теоретико-груповий аналіз, Фононні спектри, Правила відбору.

PACS number: 63.20. – e

1. ВСТУП

Пошук нових матеріалів, вивчення їхньої будови, фізичних властивостей і можливостей застосувань у пристроях електроніки є одними з центральних проблем сучасної фізики напівпровідників і діелектриків. Перспективними широкозонними напівпровідниковими матеріалами є ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

Хоча перші повідомлення про вирощування окремих монокристалів InI та TlI з'явилися в роботах [1-4], однак нез'ясованими залишаються властивості та структурні параметри ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Кристали характеризуються неперервною зміною параметрів ґратки при відсутності структурних фазових переходів. В зв'язку з цим дуже важливим є детальне вивчення фізичних механізмів, що формують фундаментальні оптичні властивості цього матеріалу в широкому діапазоні зміни його компонентного складу, температури, інтенсивності й частоти збудження.

За остатнє десятиліття відомо декілька робіт із вивчення фононних мод кристалу [5-7], однак в даних роботах приведені не повні відомості, в силу того, що нез'ясованими залишалась зміна розмірів комірки (a , b , c) при зміні концентрації TlI компоненти та положення атомів. Тому нашою задачею було провести рентгеноструктурні дослідження та доповнити відомості про фононні спектри кристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтезували вихідні речовини для вирощування кристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0,4 \leq x \leq 0,9$) із бінарних монокристалічних сполук TlI і InI (98,9%), узятих в еквімолярних співвідношеннях. Сполуки, які попередньою очисткою було доведено до високого ступеня чистоти, поміщали до кварцової ампули з діаметром 12-18 мм і відкачували її за допомогою форвакуумної помпи з пасткою до тисків 10^{-3} мм. рт. ст. Температуру підтримували вищою за температуру плавлення найбільш високотемпературної компоненти ($T = 723 \text{ K}$) протягом однієї доби. Після синтезу ми проводили зонну очистку отриманих сполук $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ на установ-

ці зонної очистки та перекристалізації з метою отримання вищої чистоти та гомогенності сировини.

Кристали вирощували за методом Бріджмена–Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури $1^\circ\text{C}/\text{мм}$. У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації зі швидкістю 3 мм/год., в кварцових ампулах, при температурі росту 450°C у випадку $\text{Tl}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{I}$, яка по мірі зростання вмісту InI зменшувалась до температури 430°C – $\text{Tl}_{0,1}\text{In}_{0,9}\text{I}$. Ріст відбувався протягом 48 годин. Після чого, ще протягом доби в тій же печі при температурі від $T = 190^\circ\text{C}$ ($\text{In}_{0,4}\text{Tl}_{0,6}\text{I}$) до $T = 130^\circ\text{C}$ ($\text{In}_{0,9}\text{Tl}_{0,1}\text{I}$) здійснювався відпал вирощених кристалів [8].

X-структурні дослідження здійснювались на спектральному комплексі STOE Transmission Diffractometer System STADI P при кімнатній температурі $T = 297 \text{ K}$. Зразками для досліджень були порошки, одержані внаслідок розтирання монокристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в агатовій ступці.

На основі даних експериментальних масивів і структурних моделей за методом Рітвельда проводили розрахунки теоретичних інтенсивностей і уточнення параметрів комірки, координат атомів та ізотропних температурних параметрів атомів. Ця методика дала змогу не лише отримати параметри елементарної комірки, але і визначити густину зразків та положення атомів в елементарній комірці.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії S_{6h} . На рис. 1 представлено фотографія зразка вирощеного кристалу $\text{In}_{0,7}\text{Tl}_{0,3}\text{I}$.

У результаті X-структурних досліджень порошків було отримано масиви інтенсивностей дифракційних піків залежно від кута відбивання та побудовано експериментальні дифрактограми (див. рис. 2). Обробку дифрактограм, відповідні розрахунки і встановлення параметрів елементарної комірки було здійснено з використанням програмного пакету STOE

* AndriyKashuba07@gmail.com

WinXPow [9]. Положення атомів та густина комірки приведені в таблиці 1. В елементарній комірці міститься 8 атомів (порядок $h = 8$).

Фононний спектр ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ має 24 гілок (8 атомів примітивної комірки, отже, число гілок дорівнює $8 \times 3 = 24$). Три з них – акустичні, коли $k \rightarrow 0$ частота $\omega \rightarrow 0$. Решта 21 гілок – оптичні.



Рис. 1 – Фотографії кристалу $\text{In}_{0,7}\text{Tl}_{0,3}\text{I}$

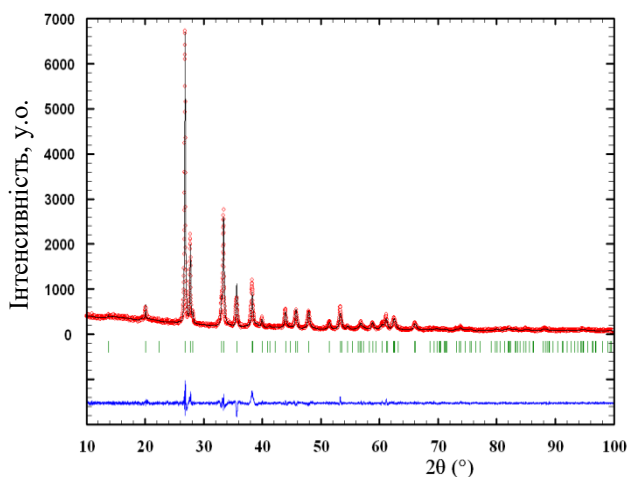


Рис. 2 – Експериментальна дифрактограма, одержана для кристала $\text{In}_{0,7}\text{Tl}_{0,3}\text{I}$

Таблиця 1 – Положення атомів в елементарній комірці $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

Atom	W [10]	x/a	y/b	z/c	$\rho, \text{g/cm}^3$
0.9In+0.1Tl I	4c	0 0	0.10325(19) 0.3566(2)	0.25 0.25	5.5704(9)
0.8In+0.2Tl I	4c	0 0	0.10335(16) 0.35742(18)	0.25 0.25	5.699(1)
0.7In+0.3Tl I	4c	0 0	0.10374(15) 0.35795(18)	0.25 0.25	5.871(1)
0.6In+0.4Tl I	4c	0 0	0.10425(15) 0.35868(19)	0.25 0.25	6.027(2)
0.5In+0.5Tl I	4c	0 0	0.10405(18) 0.3587(2)	0.25 0.25	6.234(2)
0.4In+0.6Tl I	4c	0 0	0.10468(18) 0.3581(2)	0.25 0.25	6.445(2)
0.3In+0.7Tl I	4c	0 0	0.1053(2) 0.3591(3)	0.25 0.25	6.593(3)

Найбільший теоретичний та експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку [11]. Коливні моди для нульового хвильового вектора особливо важливі для інтерпретації СКР і ГЧ – спектрів кристалів.

Відомо, що для просторової групи симетрії C_{2v} мають місце наступні операції: $h_1 = (x, y, z)$, $h_2 = (x, -y, -z)$, $h_3 = (-x, y, \frac{1}{2} - z)$, $h_4 = (-x, -y, \frac{1}{2} + z)$, $h_{25} = (-x, -y, -z)$, $h_{26} = (-x, y, z)$, $h_{27} = (x, -y, z + 1/2)$, $h_{28} = (x, y, \frac{1}{2} - z)$ [12, 13].

Встановивши операції просторової групи і перевіряючи груповий закон множення, можна задати вектор так званої непримітивної трансляції, який в

даному випадку матиме вигляд:

$$\vec{v}_\alpha = (0, 0, 0) \quad (1)$$

В таблиці 2 приведено характери незвідних представлень, в якій кожен елемент групи окремо складає клас.

Для здійснення теоретико-групової симетричної класифікації фононних мод необхідно обчислити характери вібраційних представлення Γ_v , що відповідають коливанням комірки як цілого [11]. У випадку розгляду акустичних мод число інваріантних (нерухомих) частинок $N = 1$ (за об'єкт слугує примітивна

Таблиця 2 – Характери незвідних представлень C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Правила відбору	
	h_1	h_4	h_3	h_2	h_{25}	h_{28}	h_{27}	h_{26}		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	

V_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
----------	---	----	----	---	----	---	---	----	-----

комірка як ціле), то для симетрійної операції R характер:

$$X_a(R) = \pm 1 + 2\cos\theta_R \quad (2)$$

При обчисленні характерів представлень Γ_v потрібно для кожної операції R визначити конкретне число інваріантних атомів N_R примітивної комірки та перемножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (3). Отримані результати для ґраток $In_xTl_{1-x}I$ подані в таблиці 3.

$$\chi_v(R) = N_R(\pm 1 + 2\cos\theta_R) \quad (3)$$

Таблиця 3 – Характери представлень χ_v і χ_a

$In_xTl_{1-x}I$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
θ_R , град.	0	180	180	180	180	0	0	0
$2\cos\theta_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2
N_R	8	0	8	0	0	8	0	8
χ_a	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
χ_v	24	0	0	0	0	0	0	8

Таблиця 4 – Коефіцієнти розкладу представлень Γ_v і Γ_a

$In_xTl_{1-x}I$	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
a_i	4	4	4	4	4	4	4	4
a_a	0	0	0	0	0	1	1	1

Таким чином було встановлено характери вібраційних представлень (6), оптичні (7) та акустичні (8) моди які доповнюють результати представлені в роботах [5-7].

$$\Gamma_v = 4A_g + 4B_{1g} + 4B_{3g} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u} \quad (6)$$

$$\Gamma_a = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \quad (7)$$

$$\Gamma_{\text{опт.}} = 4A_g + 4B_{1g} + 4B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad (8)$$

Рівняння (6) показує, що акустичні вітки відповідають трансляційним (зовнішнім) модам, які виникають внаслідок зміщення векторів у напрямку X, Y, Z . Оптичні моди (8) відповідають:

1. Трансляціям – B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} .
2. Внутрішнім коливанням (повносиметричні) – A_g .
3. Обертанням – B_{1g}, B_{3g} .

Наявність центра інверсії суттєво впливає на правила відбору. Використовуючи співвідношення викладені в роботах [12, 13] було встановлено, що для СКР будуть активними тільки u -моди, а в спектрах ІЧ поглинання – g .

Теоретичні розрахунки проводились згідно методик викладених в роботах [14-16]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Представлення цього потенціалу наведені з використанням параметризації Пердью-Бурке-Ернзергофа в роботі [15]. Серед величин, які можна отримати на основі таких першопринципних розрахунків електронних і структурних властивостей твердих тіл, є їхня кристалічна структура, параметри ґратки та інші статичні і динамічні властивості.

Розраховані криві дисперсії фононів для криста-

лів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ (див. рис. 3). Бачимо 24 гілок, що відповідають 8 атомам елементарної комірки кристала. Три нижні гілки відповідають акустичним коливанням, усі решта – оптичним. Частоти фононів у Γ -точці зони Брілюена, отримані під час розрахунку, приведені у таблиці 5 із позначенням типів нормальних коливань, що відповідають цим модам. Обчислено також спектр комбінаційного розсіювання світла (рис. 4).

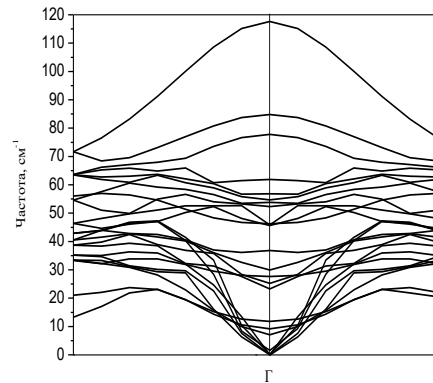


Рис. 3 – Фононний спектр кристала $In_{0.5}Tl_{0.5}I$

Таблиця 5 – Частоти фононів у центрі зони Брілюена, які проявляються в ІЧ – спектрах та СКР

№	Частота, $см^{-1}$	Мода	ІЧ активність	КРС активність
1	1,54587	B_{1g}	–	ТАК
2	7,05678	B_{3u}	ТАК	–
3	9,20004	B_{1u}	ТАК	–
4	11,77832	B_{2u}	ТАК	–

5	23,23333	B_{3g}	—	ТАК
6	53,80424	B_{1g}	—	ТАК
7	54,65381	B_{3g}	—	ТАК
8	56,82338	A_g	—	ТАК
9	77,80568	A_g	—	ТАК

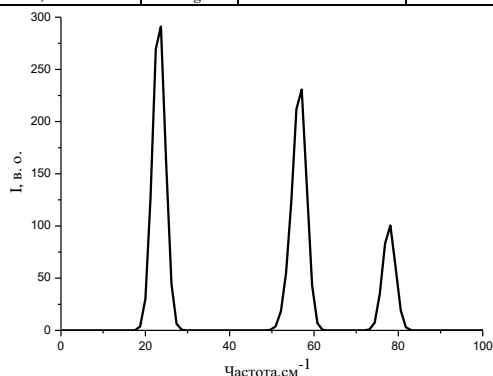


Рис. 4 – Розрахований спектр комбінаційного розсіювання кристала $In_{0,5}Tl_{0,5}I$

Частоти фононів у Γ -точці зони Бріллюена, отримані під час розрахунку, приведені у таблиці 5 із ідентифікацією типів нормальних коливань, що відповідають цим модам. Слід відмітити, що при переході до елементарної комірки, відбувається розчеплення фононних спектрів розклад яких є приведений в роботах [5-8]. Теоретичні розрахунки СКР добре узгоджуються із експериментальними, які були приведені в роботі [6, 7].

Схематичне зображення коливань атомів в примітивній комірці та їхня відповідність модам приведені на рисунку 5.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що кристали ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, за кімнатної температури описуються просторовою групою S_{6h} .

В статті теоретично визначено характер вібра-

ційних представлень кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($0,4 \leq x \leq 0,9$), які базуються на приведених резуль-

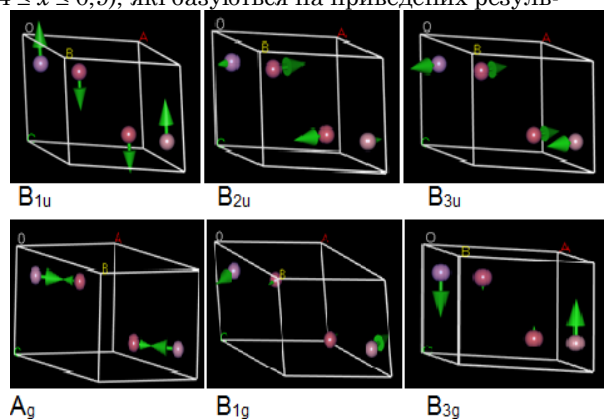


Рис. 5 – Типи нормальних коливань у кристалі $In_xTl_{1-x}I$. Іони In (Тl) – сині, I – червоні кульки

татах рентгеноструктурного аналізу. На основі теоретико-групового аналізу здійснена симетрична класифікація фононних мод.

Згідно, розкладу (6), в кристалі наявні сукупності нормальних коливань, з поміж яких можна виокремити повносиметричні, зовнішні трансляційні та близькі до лібраційних.

Приведено розрахунки кривих дисперсії фононів для кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, а також спектр комбінаційного розсіювання кристала, який добре узгоджується із теоретичними розрахунками. Встановлено напрямки основних коливань для примітивної комірки.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку професорові Франіву Андрію Васильовичу та доцентів Бовгирі Олегу Вікторовичу за плідну дискусію та цінні зауваження.

Фононный спектр кристаллов твердых растворов замещения $In_xTl_{1-x}I$

А.И. Кашуба, С.В. Апуневич

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина

Сообщается о синтезе, выращивание и структурных исследования новосинтезированной кристаллов твердых растворов замещения (ТРЗ) $In_xTl_{1-x}I$. Проведено симметричного анализ фононных спектров кристаллов ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ в области концентраций $0,4 < x < 0,9$ при комнатной температуре ($T = 293$ К). Представлена классификация основных фононных мод кристалла. Выяснены правила отбора для спектров комбинационного рассеяния (СКР) и инфракрасных (ИЧ) спектров кристаллов ТРЗ. Приведены СКР ТРЗ и идентифицированы максимумы их положение.

Ключевые слова: Концентрационная зависимость, Теоретико-групповой анализ, Фононные спектры, Правила отбора.

Phonon Spectrum of Crystals $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ Substitutional Solid Solutions

A.I. Kashuba, S.V. Apunevych

Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mephodyi St., 79005 Lviv, Ukraine

We report on the synthesis, growth and structural analysis new crystals $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ substitutional solid solutions (SSS). Symmetrical analysis of the phonon spectra of SSS $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0,4 < x < 0,9$) at room temperature ($T = 293 \text{ K}$) are present. Classification of the main phonon modes of crystal carried out. Clarified selection rules for Raman spectra and infrared spectra. Positions of Raman lines and their intensities were described and the assignment of lines was given.

Keywords: Concentration dependence, Group-theoretical analysis, Phonon spectra, Selection rules.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. L. Helmholtz, *Z. Kristallogr.* **95**, 129 (1936).
2. R.E. Jones, D.H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **8**, 847 (1955).
3. G. Meyer, T. Staffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574**, 114 (1989).
4. D. Becker, H.P. Beck, *Z. Kristallogr.* **219**, 348 (2004).
5. Я. Довгий, С. Тернавська, А. Франів, *Фізичний збірник НТШ Т. 5* (2002) (Ya. Dovhyu, S. Tarnovska, A. Franiv, *Fizychnyy zbirnyk NTSh V. 5* (2002)).
6. Я.О. Довгий, С.В. Тернавська, А.В. Франів, *Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична* **36** (2003) (Ya.O. Dovhyu, S.V. Petrovska, A.V. Franiv, *Visn. Lviv. Univer. Seriya fizychna* **36** (2003)).
7. Ya.O. Dovhyi, S.V. Ternavska, A.V. Franiv, O.V. Bovhyra, O.V. Savchyn, *Functional Mater.* **12** No 3, 503 (2005).
8. А.В. Франів, О.В. Франів, І.М. Кравчук, О.М. Савчук, *Фізичний збірник НТШ Т. 4* (2001) (A.V. Franiv, O.V. Franiv, I.M. Kravchuk, O.M. Savchuk, *Fizychnyy zbirnyk NTSh V. 4* (2001)).
9. Program package STOE WinXPOW, Version 3.03, (Stoe&CieGmbH: Darmstadt, Germany: 2010).
10. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>
11. І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло, *ФХТТ* **16** № 2, 257 (2015) (I.V. Semkiv, O.I. Kashuba, H.A. Pchuk, M.V. Chekaylo, *Phys. Chem. Solid State* **16** No 2, 257 (2015)).
12. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (М: Мир: 1973) (A. Pule, Zh.-P. Mat'e, *Kolebatelnyye spektry i simmetriya kristallov* (M: Mir: 1973)).
13. І.М. Болеста, *Фізика твердого тіла. Навчальний посібник* (Львів: Видавн. Центр ЛНУ імені Івана Франка: 2003) (I.M. Bolesta, *Fizyka tverdogo tila. Navchal'nyu posibnyk* (Lviv: Vydavn. Tsentr LNU imeni Ivana Franka: 2003)).
14. О. Бовгира, М. Охримчук, А. Франів, *Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична* **45** № 3 (2010) (O. Bovhyra, M. Okhrymchuk, A. Franiv, *Visn. Lviv. Univer. Seriya fizychna* **45** No 3 (2010)).
15. W. Kohn, W. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
16. Keith Refson, Paul R. Tulip, Stewart J. Clark, *Phys. Rev. B* **73**, 155114 (2006).