

CZU: 621.315.592

## SPECTRELE VIBRAȚIONALE DE ÎMPRĂȘTIERE RAMAN ÎN CRISTALELE $Zn_xIn_2S_{3+x}$

**Efim Aramă**

(Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie “Nicolae Testemițanu”)

În materialul de sinteză se prezintă spectrele de împrăștiere Raman a luminii pentru cristalele compușilor  $Zn_xIn_2S_{3+x}$ , inclusiv tehnica și metodică experimentului, metodele de cercetare și analiză a spectrelor, utilizând informația din datele analizei structurale cu raze X. S-au elaborat tehnica experimentului și metodele de cercetare a spectrelor la excitație cu radiație laser. S-au studiat spectrele obținute pentru compușii nominalizați în domeniul frecvențelor  $10\div 400\text{ cm}^{-1}$ . Au fost interpretate particularitățile spectrelor vibraționale în dependență de legăturile dintre straturi și poziția atomilor de Zn și In în golurile octaedrice și tetraedrice.

### Întroducere

Cercetarea experimentală a spectrelor fononilor în cristale se realizează, în principiu, prin trei metode: împrăștierea inelastică a neutronilor lenți, spectroscopia în infraroșu (IR) și spectroscopia de împrăștiere Raman (spectre de împrăștiere combinată).

Cele mai complete date despre vibrațiile rețelei cristaline pot fi obținute din experiențele de împrăștiere a neutronilor lenți. Însă, deoarece secțiunea de captare a neutronilor lenți de către atomii de sulf și zinc ce se conțin în compușii ternari  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  (unde  $x=1, 2, 3$ ) este mare, studierea lor prin această metodă este extrem de dificilă și are o aplicare mai puțin răspândită.

Din aceste considerente, pentru soluționarea problemelor puse se aplică metodele optice – IR și Raman. Metoda spectroscopiei în IR prezintă avantaje, dar și dezavantaje. Marele avantaj oferit de această metodă constă în faptul că oferă posibilitatea de a determina diferite constante ce caracterizează proprietățile dinamice ale rețelei cristaline [1]. Dezavantajul ei se reduce la faptul că ea include unele dintre cele mai dificile și greu de realizat procedee, în special în domeniul lungimilor de undă  $\lambda > 50\ \mu\text{m}$ . Însă anume în acest domeniu de lungimi de undă ( $30\div 150\ \mu\text{m}$ ) se înscriu vibrațiile fundamentale ale atomilor rețelelor cristaline. În plus, din cauza secțiunilor mari de absorbție de către fononii optici ai radiației IR, de obicei, se utilizează metoda măsurării reflexiei IR de la suprafața monocristalelor. Informația despre fononii din spectrele de absorbție poate fi obținută doar prin prelucrarea matematică la calculatorul electronic.

Prin metoda spectroscopiei Raman se obține cea mai directă și ușor accesibilă informație despre spectrele fononilor rețelei cristaline, despre simetria vibrațiilor [2].

Deoarece regulile de selecție diferă de la o metodă la alta, spectroscopia în IR și spectroscopia Raman se completează reciproc și, în ansamblu, reprezintă un instrument perfect pentru cercetările dinamicii rețelei cristaline.

Fenomenul împrăștierii Raman (împrăștierii combinate) a luminii reprezintă un proces de interacțiune a radiației electromagnetice cu sisteme cuantice (atomi, cristale), în urma căruia radiația este împrăștiată, modificându-și frecvența, iar sistemele cuantice trec în alte stări energetice. Un deosebit succes a fost obținut în studiul spectrelor Raman ale cristalelor, fapt care a permis stabilirea unor concluzii importante referitoare la structura cristalină și interacțiunile dintre ionii acestora. Spectroscopiei împrăștierii combinate a luminii în cristale i-au fost consacrate lucrările lui Gowley și Loudon [3] în care a fost expusă teoria compușilor cu legături ionice și covalente. A fost fundamentată teoria dinamicii rețelei cristaline inițiată de Born și Kármán [4, 5, 6] și formulată teoria lui Raman [7] referitoare la vibrațiile rețelei cristaline, fiind testate prin intermediul spectrelor de împrăștiere Raman ale cristalelor. Deosebit de importante au fost succesele obținute prin aplicarea, pentru prima dată, a teoriei grupurilor la interpretarea spectrelor Raman ale cristalelor [8]. Progresele cele mai importante în cercetarea spectrelor Raman în cristale sunt strâns legate de folosirea laserului ca sursă de excitare [9]. Fenomenele fizice studiate prin intermediul spectrelor de împrăștiere Raman, constituie cercetări de vîrf în domeniul fizicii moderne. Deosebit de eficiente s-au dovedit a fi metodele spectroscopiei Raman în studiul tranzițiilor de fază, a proceselor fine ce au loc în cristale, în studiul interacțiunilor interne și externe în cristalele stratificate [10].

În domeniul biologiei și al medicinei, spectroscopia Raman și-a găsit multiple și diverse aplicații în elucidarea structurii unor molecule din structurile biologice. Literatura este atît de bogată în acest domeniu, încît cu greu s-ar putea face o selecție semnificativă. Pentru a confirma cele spuse remarcăm faptul că tehnica spectroscopiei Raman de rezonanță și-a găsit terenul său cel mai fertil anume în studiul sistemelor biologice complexe, în special, al virusurilor și al toxinelor [10, 11].

Fenomenul împrăștierii Raman în cristale a fost studiat detaliat într-un șir de lucrări teoretice, în care s-a expus teoria clasică a procesului de împrăștiere elastică și inelastică a luminii. Dezvoltarea în continuare a spectroscopiei de împrăștiere Raman și aplicarea ei la cristalele corpului solid de diverse simetrii se conține în lucrările [12-16].

În procesul de analiză a spectrelor de împrăștiere a luminii de la monocristale, o relevanță deosebită o au regulile de selecție. Așa cum intensitatea luminii din spectrul împrăștierii Raman depinde numai de exponentul par al amplitudinii, în spectrul împrăștierii Raman de ordinul întîi se vor manifesta numai componentele

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial q_i},$$

unde  $\alpha_{ij}$  este tensorul de polarizare, iar  $q_i$  – coordonata cristalului. Mărimea

$b_{ij} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial q_i}$  depinde, de obicei, de coordonată și de frecvența radiației luminoase

excitante și reprezintă tensorul împrăștierii Raman ce are înfățișarea:

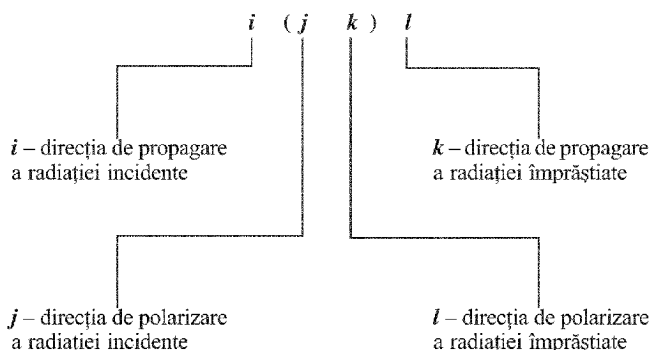
$$\begin{bmatrix} \beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz} \\ \beta_{yx} & \beta_{yy} & \beta_{yz} \\ \beta_{zx} & \beta_{zy} & \beta_{zz} \end{bmatrix}$$

Mărimea real înregistrată în spectrul Raman este intensitatea spectrului de împrăștiere și, prin urmare, în spectrele de ordinul întâi ea este proporțională cu  $|\beta_{ij}|^2$ .

Tensorul  $\beta_{ij}$ , calculat pentru cristalele tuturor claselor de simetrie prin teoria grupurilor, este descris în lucrările [10, 16].

### Tehnica și metodică experimentului

Pentru notarea direcțiilor cristalografice și a direcțiilor de polarizare în spectroscopia Raman s-au utilizat semnele distinctive ale lui Porto [17] (*schema ce urmează*).



Astfel, notației  $i(jk)l$  pentru prima geometrie (vezi fig.3), îi corespunde  $Y(XX)Z$  ce are următoarea semnificație:  $Y$  indică direcția de propagare a razei incidente, cele două litere  $XX$  dintre paranteze indică direcția de polarizare a radiației incidente,  $Z$  indică direcția de propagare a radiației împrăștiate. Polarizarea razei incidente și a celei împrăștiate are loc de-a lungul axei  $X$ , iar observările se fac sub unghiul de  $90^\circ$  de-a lungul axei  $Z$ .

Pentru ridicarea spectrelor Raman s-a folosit monocromatorul dublu ДФС-24 cu laser [18, 19] avînd la bază generatorul cuantic optic „ИГЛИА-2”. Spectrograful ДФС-24 cu laser are următoarele caracteristici: distanța focală – 800 mm, domeniul de lucru - între 400 nm și 850 nm, dispersia liniară -  $4,5\text{\AA}/\text{mm}$ , puterea de rezoluție -  $1\text{ cm}^{-1}$ , baleiajul se desfășoară după lungimile de undă. Avînd nivelul de difuzie a luminii nesemnificativ, aparatul este, totodată, destul de sensibil pentru detecția radiației împrăștiate. Ca sursă de excitație a spectrelor Raman s-a folosit laserul modificat „ИГЛИА-2” ce asigură o putere stabilă de emisie. Prioritatea aplicării unui astfel de laser se explică prin faptul că el este mai eficient în comparație cu laserele produse în serie, ce au un termen limitat de utilizare și stabilitate mică a puterii de emisie. Laserul funcționează în regim de „pompaж”, iar schema generală este prezentată în figura 1. Puterea totală de emisie a laserului este

de 4 W și generează aproximativ 20 linii spectrale ( $Ar^+$  și  $Cr^+$ ) de la 4545 Å pînă la 6749 Å. Folosirea prisme de selecție  $P_1$  în interiorul rezonatorului permite de a selecta linii de generare separate.

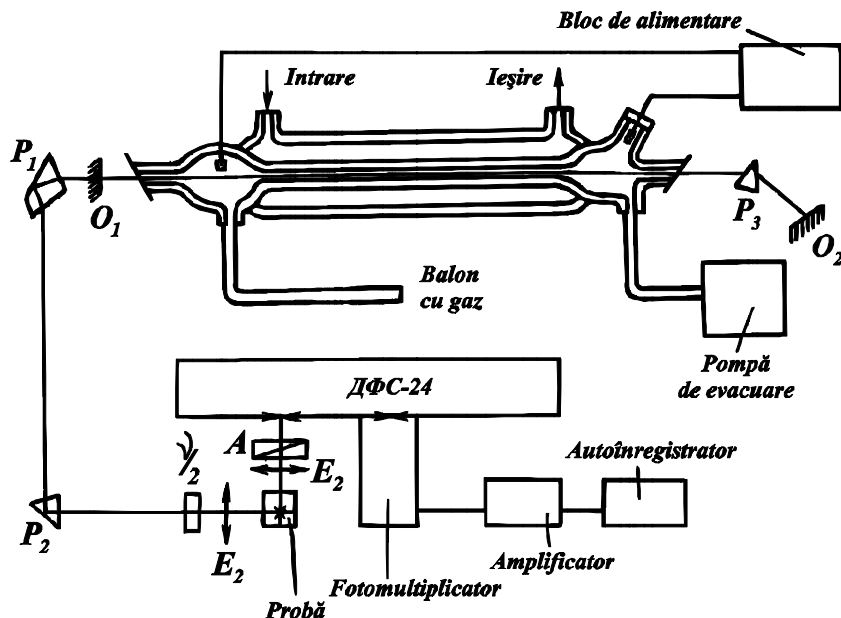


Fig. 1. Schema bloc a sursei laser de excitare a spectrelor Raman.

Raza de emisie a laserului era îndreptată spre instalație cu ajutorul a două prisme  $P_1$  și  $P_2$ , una dintre care era prisma Abbe ( $P_1$ ). Aceasta a permis evitarea iluminării cristalului cu linii de descărcare a plasmei. Pentru măsurători polarizante vectorul polarizării se rotea cu ajutorul unei lamele semiundă  $\lambda/2$ , iar lumina împrăștiată se analiza cu ajutorul prisme de polarizare A.

Măsurătorile în lumină polarizată se efectuau în geometrie „la reflexie”, în geometriile „de 90°” și „de 180°” [10, 11]. De regulă, geometria de iluminare cel mai frecvent folosită pentru a profita de toate avantajele este cea de 90°, în care radiația împrăștiată combinată este colectată și îndreptată în monocromator pe o direcție care face unghi drept cu direcția fascicolului excitator. Schemele acestor măsurători sunt prezentate în figura 2.

Primele două geometrii sunt obișnuite. În geometria „de 180°” raza laserului se îndreaptă asupra eșantionului cu ajutorul a două oglinzi:  $O_1$  – plană și  $O_2$  – sferică. Cristalul se instalează astfel încât raza reflectată să se propage în direcția opusă razei incidente. Menționăm că în geometriile „de 180°” și „la reflexie”, mărimea fluxului luminii împrăștiată ce pătrunde în aparatul de înscriere depinde mult de calitatea suprafeței cristalului. Din aceste considerente este necesar ca suprafețele monocristalului să fie naturale și perfecte optic. Lamelele folosite de noi corespundeau întocmai acestor cerințe.

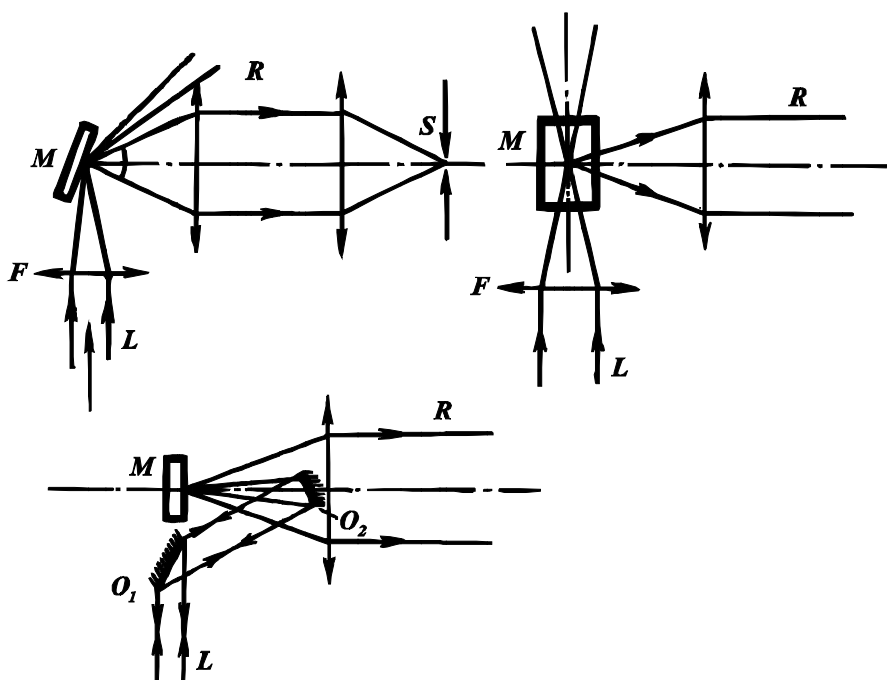


Fig. 2. Utilizarea „geometriilor” de iluminare la reflexie (sus, dreapta), împrăștiere în „geometria” de  $90^\circ$  (stînga, sus), sub unghi de  $180^\circ$  (jos): L – laser, F – filtru, M – eșantionul,  $O_1$ ,  $O_2$  – oglinzi, R – radiația Raman, colectată și focalizată spre fanta monocromatorului.

Primele două geometrii sunt obișnuite. În geometria „de  $180^\circ$ ”, raza laserului se îndreaptă asupra eșantionului cu ajutorul a două oglinzi:  $O_1$  – plană și  $O_2$  – sferică. Cristalul se instalează astfel încît raza reflectată să se propage în direcția opusă razei incidente. Menționăm că în geometriile „de  $180^\circ$ ” și „la reflexie”, mărimea fluxului luminii împrăștiate ce pătrunde în aparatul de înscriere depinde mult de calitatea suprafeței cristalului. Din aceste considerente este necesar ca suprafețele monocristalului să fie naturale și perfecte optic. Lamelele folosite de noi corespundeau întocmai acestor cerințe.

Măsurătorile la temperaturi joase s-au efectuat în geometria „la reflexie” în cristal de cuarț, eșantionul fiind introdus în azot lichid.

### Metode de analiză a spectrelor Raman și identificarea poltipilor

Monocristalele de  $ZnIn_2S_4$  s-au cercetat anterior prin metoda împrăștierii Raman [20]. Însă în această lucrare măsurători detaliate cu lumină polarizată nu s-au efectuat din cauza dimensiunilor mici ale cristalelor. Pe de altă parte, determinarea tipului vibrațiilor și a simetriei lor sunt posibile numai prin măsurători polarizante pe monocristale orientate pe axele cristalografice. În corespundere cu analiza teoretică de grup a regulilor de selecție pentru aceste monocristale (grupa spațială  $R3m$ ), după cum se relatează în lucrările [17, 20-23], în centrul zonei Brillouin sunt șase moduri optice dublu degenerate de tipul E și șase moduri optice

de tipul A, ce sunt active atât în absorbția IR, cât și în spectrele de împrăștiere Raman. Componentele tensorului pentru grupa punctuală  $C_{3v}^5$ , conform datelor din lucrările [14,25], sunt:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{vmatrix} a & \bullet & \bullet \\ \bullet & a & \bullet \\ \bullet & \bullet & b \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} c & \bullet & \bullet \\ \bullet & -c & d \\ \bullet & d & \bullet \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} \bullet & -c & -d \\ -c & \bullet & \bullet \\ -d & \bullet & \bullet \end{vmatrix} \\
 A_1(Z) & E(Y) & E(-X)
 \end{array}$$

În figura 3 sunt prezentate cel mai frecvent utilizate „geometrii” de împrăștiere pentru lamelele monocristaline studiate [23]. În geometria Y(ZX)Z,

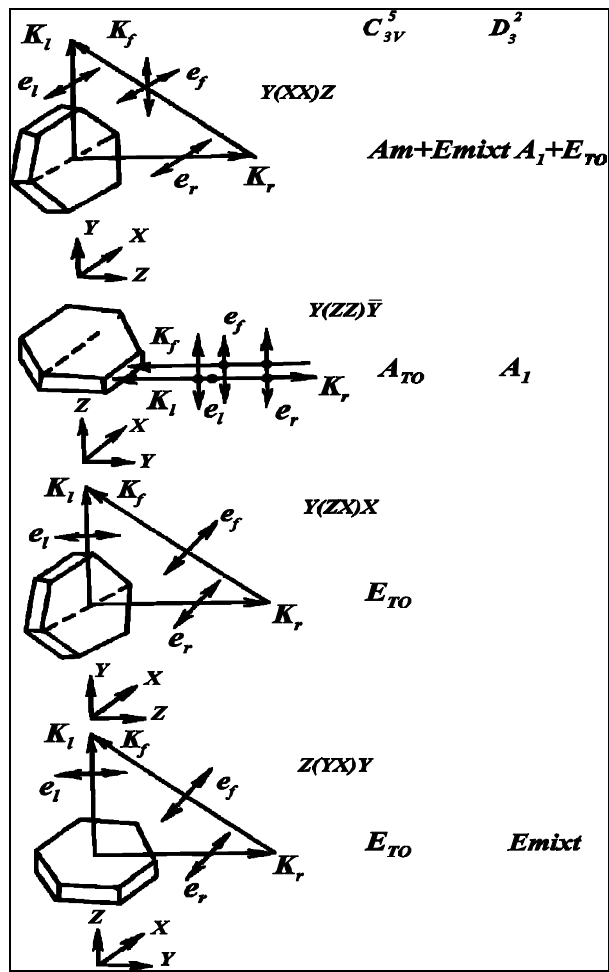


Fig. 3. Principalele geometrii de împrăștiere a luminii caracteristice lamelor monocristaline.

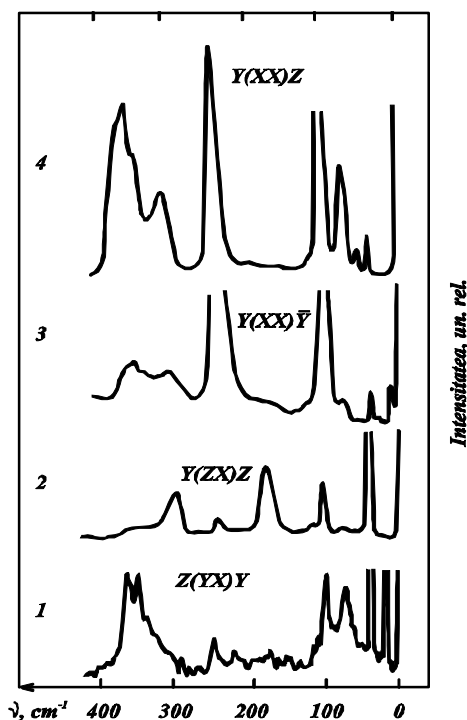


Fig. 4. Spectrele Raman la temperatura 300 K înregistrate în diferite geometrii.

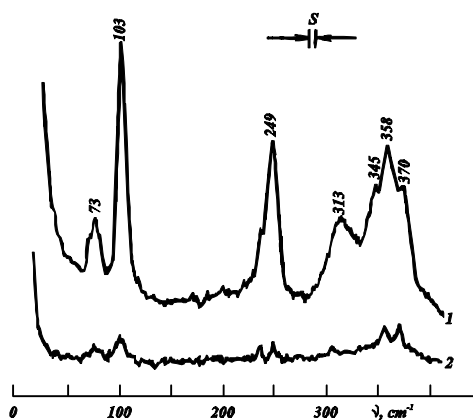


Fig. 5. Spectrele Raman la excitarea  $\lambda=647,1$  nm a laserului  $Kr^+$ :  
 1 – la polarizație paralelă  $Z(XX)\bar{Z}$ ,  
 2 – la polarizație perpendiculară  $Z(XY)\bar{Z}$

unde  $Y$  – direcția vectorului de undă al razei laser polarizată de-a lungul axei  $Z$ ,  $X$  – polarizarea luminii împrăștiată, observate de-a lungul axei  $Z$ , trebuie să se manifeste numai moduri de tip  $E(X)$ , adică, acele vibrații, ce au loc în planul stratului și în polarizarea de-a lungul axei  $X$ . În acest caz se constată că vectorul răspîndirii fononului se găsește în planul  $YX$ , deci,  $L_f \perp K_f$ , adică trebuie să se observe moduri Raman-active de tip transversal  $E_{TO}(X)$ .

Astfel, spectrele de împrăștiere combinată, fiind ridicate în diferite geometrii, modurile de tipul  $A$  pot fi, în principiu, separate de modurile de tip  $E$  și de asemenea pot fi separate  $A_{TO}$  de  $A_{LO}$  și  $E_{TO}$  de  $E_{LO}$ . Spectrele în lumină polarizată la excitarea cu diverse linii ale laserelor cu He-Ne, Kr și Ar au fost ridicate în geometrii cînd vectorul de undă al fononilor este paralel, sau perpendicular axei cristalografice  $C$  a monocristalului. În figura 4 sunt prezentate spectrele de împrăștiere Raman a monocristalului  $ZnIn_2S_4$  în cele mai caracteristice „geometrii” la temperatura obișnuită. Legătura între atomi în acest compus se exercită de către forțele iono-covalente [23]. Sub acțiunea cîmpului electrostatic de acțiune la distanță mare modurile de tipul  $A_1$  și  $E$  se despică în componente longitudinale și transversale [14, 23-25]. Astfel, în spectrele de împrăștiere Raman trebuie să se manifeste  $12(6E+6A_1)$  fononi optici transversali și tot atîția longitudinali. În cristalele anizotrope, frecvențele vibrațiilor polare depind de vectorul de propagare a fononului. Vibrațiile ce trec din tipul transversal în cel longitudinal se numesc

„quasifononi” [14]. Quasifononii pot să apară pentru „geometriile” de împrăștiere  $Y(XX)Z$  și  $Z(YX)Y$ . Însă în „geometriile” de împrăștiere  $Y(ZZ)Y$  și  $Y(ZX)Z$ , unde este interzisă apariția lor, se observă fișii pentru aceleași frecvențe ca și în „geometriile”  $Y(XX)Z$  și  $Z(YX)Y$ , dar cu un raport semnal/zgomot în spectre mai mic. Prin urmare, în spectrele din figura 4 quasifononii lipsesc. Astfel pentru  $ZnIn_2S_4$  în loc de 24 benzi preconizate în spectrele de împrăștiere Raman se observă numai 13. Cele mai tipice spectre Raman sunt prezentate în figura 5. Spectrul 1 s-a ridicat în cazul când sunt permise vibrațiile de tip  $A_1$  și E, iar spectrul 2 – când sunt permise numai vibrațiile de tip E. Este evident că frecvențele vibrațiilor înregistrate trebuie să fie raportate la vibrațiile de tip  $A_1$ . E de menționat că alura spectrului Raman (curba 1 din fig. 5) este foarte asemănătoare cu cea a funcției pierderilor de energie  $Im(-1/e)$  [26]. Cercetările spectrelor Raman a monocristalelor preconizate în „geometria” de reflexie la temperaturi joase (77 K) au demonstrat că toate frecvențele de împrăștiere Raman sunt condiționate de procese de ordinul întâi [18].

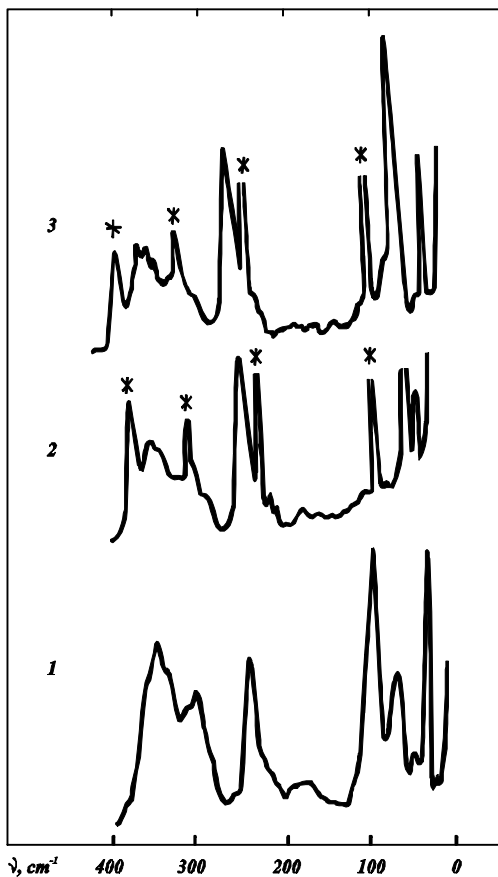


Fig. 6. Spectrele de împrăștiere Raman la 300 K în lumină depolarizată:

1 –  $ZnIn_2S_4$ , 2 –  $Zn_3In_2S_6$ , 3 –  $Zn_2In_2S_5$ .

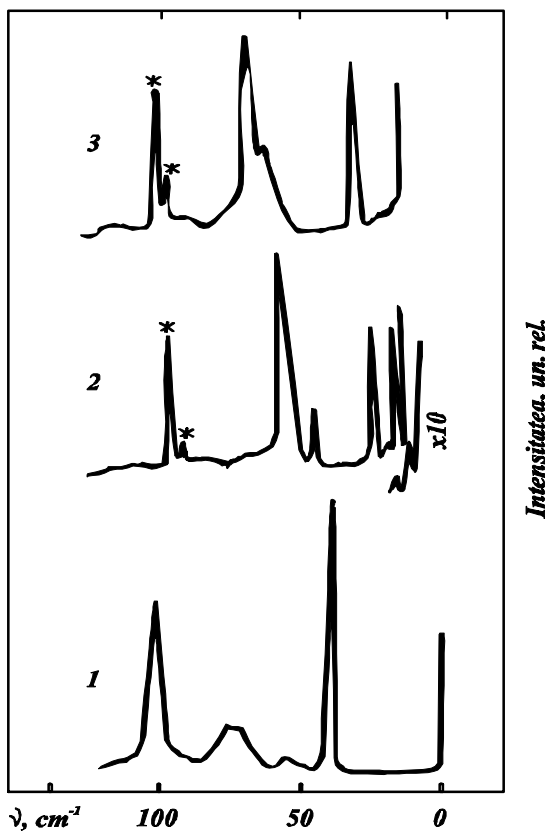


Fig. 7. Spectrele de împrăștiere Raman la frecvențe joase la temperatura 300 K în lumină depolarizată:

1 –  $ZnIn_2S_4$ , 2 –  $Zn_3In_2S_6$ , 3 –  $Zn_2In_2S_5$ .



Paralel cu spectrele compusului  $ZnIn_2S_4$  s-au cercetat și spectrele de împrăștiere Raman ale monocristalelor  $Zn_2In_2S_5$  și  $Zn_3In_2S_6$ . Spectrele împrăștierii Raman ale monocristalelor  $Zn_2In_2S_5$  și  $Zn_3In_2S_6$  au fost ridicate la temperatura 300 K în lumină depolarizată în geometria de reflexie.

Aceste spectre, împreună cu spectrele compusului  $ZnIn_2S_4$  înregistrate în aceleași condiții sunt prezentate în figura 6. Spectrele pentru toți cei trei compuși ( $x=1, 2, 3$ ) coincid calitativ în regiunea frecvențelor  $200\div400\text{ cm}^{-1}$ . Anume în acest domeniu de frecvențe ale spectrului se conțin vibrațiile perechilor de atomi Zn-S și In-S. Însă spectrele Raman de joasă frecvență la  $\nu < 100\text{ cm}^{-1}$  (fig.7) se deosebesc esențial. În aceste spectre se păstrează legitățile principale, dar odată cu mărirea lui  $x$  modurile împrăștierii Raman se deplasează în domeniul frecvențelor joase.

Coincidența spectrelor împrăștierii Raman pentru compușii cu  $x=1, 2, 3$  în domeniul frecvențelor  $200\div400\text{ cm}^{-1}$  și comportamentul respectiv al acestor spectre în domeniul  $100\div20\text{ cm}^{-1}$  se explică, probabil, prin asemănarea considerabilă a structurii rețelelor cristaline și naturii forțelor de legătură chimică în aceste cristale, ele fiind de natură quasimoleculară.

În lucrarea [27] s-a menționat că compușii ce fac parte din grupa  $A \overset{II}{B}_2 \overset{III}{C}_4 \overset{VI}$  posedă proprietăți similare și în domeniul ultraviolet al spectrului. Modurile de înaltă frecvență ( $200\div400\text{ cm}^{-1}$ ) urmează a fi atribuite la vibrațiile dintre straturi și ele trebuie să se schimbe neesențial la trecerea de la  $x=1$  la  $x=2$  și  $x=3$ . Însă modurile de frecvență joasă în acest caz urmează să fie raportate la vibrațiile dintre straturi, frecvențele cărora trebuie să se micșoreze odată cu mărirea masei moleculare, fapt care se observă în spectrele de împrăștiere combinată.

Deși spectroscopia Raman, ca și cea în IR, are ca obiect de studiu dinamica interacțiunilor interatomice din cristal și nu structura spațială a acestora, ea poate contribui mult la clarificarea acestei structuri sau identificarea politipului la care aparține cristalul dat [11]. Acest lucru este și mai oportun în cazul cristalelor cu mai multe modificări politipice pentru care metoda tradițională de specificare a politipului – difracția razelor X – nu dă rezultate concludente. Această contribuție este posibilă, deoarece regulile de selecție pentru activitatea Raman depind în ultima instanță, de simetria cristalului. Deși din examinarea spectrului Raman al acestuia nu se poate deduce exact grupul spațial de care ține modificarea politipică și, cu atât mai puțin, poziția atomilor în celula elementară, nici chiar dacă se examinează concomitent și spectrul IR, totuși, în unele cazuri, spectrul Raman poate elimina structuri ipotetice sau poate accepta o singură structură politipică din mai multe posibile. Un exemplu, care ilustrează posibilitățile metodei spectrale de elucidare a structurilor cristaline este acel al cristalelor de  $ZnIn_2S_4$ .

În baza analizei structurale cu raze X [28] pentru compusul  $ZnIn_2S_4$ , s-a stabilit existența unor modificări politipice. În prealabil, s-a presupus că monocristalele cercetate reprezintă politipul cu trei pachete ce posedă simetria  $R\bar{3}m$  [28,29]. Politipul cu două pachete poate avea următoarea grupă de simetrie  $P\bar{3}m1$  ce a fost aleasă de autorii [28] din posibilele grupe de simetrie:  $P\bar{3}m1$ ,  $P3m1$ ,  $P321$  [28], iar politipul ce conține un singur pachet –  $P3m1$ .

Considerînd că este stabilită în mod univoc existența numai a axei de simetrie de ordinul trei în  $ZnIn_2S_4$ , s-a efectuat analiza teoriei de grupuri pentru toate grupurile spațiale posibile, ce permit amplasarea în celula elementară a unui atom de  $Zn$ , doi atomi de  $In$  și patru atomi de  $S$ .

În cadrul acestei analize se determinau toate grupurile spațiale de simetrie, pentru care analiza teoriei de grupuri corelativă a regulilor de selecție avea ca rezultat interdicția alternativă în spectrele IR și Raman, deoarece în rezultatele experimentale se observă o coincidență și o corelare aproape perfectă a unor grupuri de benzi în IR și Raman nu numai după frecvență, ci și după forma conturului benzilor [18].

În rezultatul acestei analize, au rămas neeliminate grupurile P32, P312, P321. Dacă se satisface condiția că atomii de  $Zn$  au simetrie pozițională  $D_3^2$ , iar atomii de  $In$  și  $S$  ocupă locurile cu simetrie pozițională  $C_3$ , atunci analiza teoriei de grupuri oferă următorul set de vibrații optice:  $\Gamma=3A_1+3A_2+6E$ . Din acest grup reprezentativ, vibrațiile de tipul  $A_1$  sunt active numai în spectrele Raman,  $A_2$  – numai în spectrele IR, iar cele de tipul  $E$  – atât în spectrele Raman, cât și în IR.

Fiecare dintre aceste moduri, sub acțiunea câmpului coulombian cu rază lungă de acțiune, trebuie să se despică în componente longitudinale și transversale. În total ar trebui să se înregistreze 24 moduri în spectrele Raman, iar în IR – 2 moduri de tipul  $E$ . Acest număr de moduri ar trebui să fie înregistrat fără a lua în considerație interacțiunile dintre pachete. Prezența în spectrul IR a modurilor cu frecvențele 204 și 244  $cm^{-1}$  [18] și absența acestor moduri în spectrele Raman pun la îndoială faptul că monocristalele cercetate aparțin grupului spațial  $R3m$ . În afară de aceasta, după cum s-a menționat deja, în spectrele Raman se observă numai 13 moduri, deși trebuiau să fie cel puțin 24 moduri (fără a lua în considerație interacțiunea dintre pachete). Luarea în considerare și a interacțiunilor dintre pachete, ar trebui să conducă la mărirea numărului de moduri în spectrele Raman pînă la 72.

În așa fel, presupunerea că monocristalele cercetate aparțin politipului cu trei pachete este în contradicție cu rezultatele experimentale. În plus, din rezultatele cercetărilor efectuate sub presiune, reiese [24] că două moduri cu frecvențele 40  $cm^{-1}$  (tip  $E$ ) și 102  $cm^{-1}$  (tip  $A$ ), ce au valori mari ale coeficientului relativ de deplasare a frecvențelor în funcție de presiune  $g_i=7$  și sunt în legătură cu constantele elastice de interacțiune proporționale cu  $r^{-n}$ , unde  $n$  se află în limitele 5 și 8 (interacțiuni de tip Van der Waals), pot fi atribuite vibrațiilor dintre straturi (dintre pachete). Vibrațiile optice dintre straturi pot exista numai în cazul cînd în celula elementară se află nu mai puțin de două pachete (straturi). Din faptul că în experiențele efectuate la presiune s-au depistat numai două vibrații în planul pachetelor și perpendiculare lor, reiese că în celula elementară sunt numai două pachete. Astfel, din experiențele care au avut ca obiect de studiu spectrele IR, de împrăștiere Raman și împrăștierii Raman sub presiune, rezultă că cercetărilor au fost supuse monocristalele politipului  $ZnIn_2S_4$  cu două pachete.

### Interpretarea rezultatelor experimentale

Structura cristalină a compușilor politipi  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ) a fost studiată în lucrările [19, 28-31]. În special, distanța dintre atomii situați în nodurile rețelei cristaline ale compusului  $ZnIn_2S_4$  sunt utilizate datele din lucrările [28,29], iar pentru  $Zn_2In_2S_5$  și  $Zn_3In_2S_6$  (III) din [30] și [31] respectiv. La datele prezentate în aceste lucrări vom apela în procesul de interpretare a spectrelor de împrăștiere Raman. Ulterior, rezultatele unor cercetări similare au fost publicate în lucrarea [32].

Analiza spectrelor de împrăștiere Raman în domeniul energiilor înalte a acestor compuși pune în evidență câteva linii spectrale a căror frecvențe diferă de la un compus la altul. Frecvențele fononilor sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1.

Frecvențele fononilor obținute din spectrele de împrăștiere Raman ale cristalelor de  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$  și  $Zn_3In_2S_6$

Specia vibrațiilor		Frecvența $\omega$ , $cm^{-1}$		
$C_{3v}^5$	$D_3^2$	$ZnIn_2S_4$	$Zn_2In_2S_5$	$Zn_3In_2S_6$
E	E	391	396	394
E	E	364	382	374
$E_{T,O}$	$E_{T,O}$	358		
E	E	348	349	350
$E_{T,O}, (A)$	$E_{T,O}, (A_1)$	300, (311)	300	300, 310
$A_{T,O}$	$A_1$	247	240	240
$\Gamma_{T,O}, (-)$	$\Gamma_{T,O}, (-)$	179, (195)	175	165
$A_{T,O}$	$A_1$	102	76	77
$E_{T,O}$	$E_{T,O}$	75	52	68
E	E	54	36	45
$E_{T,O}$	$E_{T,O}$	40	31	32

În cristale se evidențiază câteva moduri cu frecvențele: pentru  $ZnIn_2S_4$  – 348, 358, 364 și 391, pentru  $Zn_2In_2S_5$  – 349, 382, 396 și pentru  $Zn_3In_2S_6$  – 350, 374, 396  $cm^{-1}$ . În figura 8 sunt reprezentate spectrele împrăștierii Raman. Vîrfurile de înaltă frecvență (300÷396  $cm^{-1}$ ) în compușii ternari sunt generate de vibrațiile

legăturilor S-S și Zn-S. Distanța dintre atomii S-S este egală cu 3,05 Å în tetraedre și 3,52 Å în octaedre. În acest caz, pentru cristalele tuturor celor trei compuși ternari, fragmentele legăturilor S-S sunt comune, iar vibrațiile S-S în tetraedre vor fi de frecvențe diferite în dependență de completarea tetraedrului cu atomi de Zn sau In. Distanța S-S dintre straturile ce nu sunt completate cu cationi este de 3,70 Å (echivalentă cu suma razelor de interacțiune Van der Waals a atomilor de sulf). Distanța S-S egală cu 3,52 Å în octaedrele de indiu este cu mult mai mică decât dublul razei ionice (1,84 Å) a atomilor de sulf. Se poate considera că modurile vibrațiilor de frecvență înaltă corespund moleculelor cu distanțe interatomice mai mici.

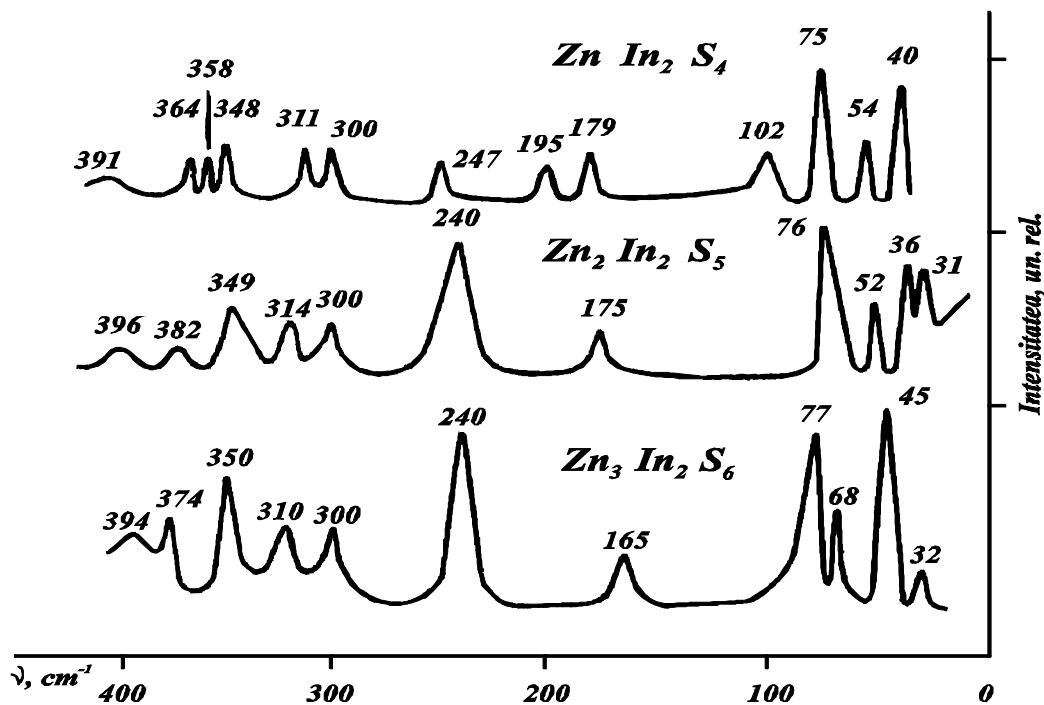


Fig. 8. Spectrele împrăștierii Raman ale compuşilor  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ).

Modurile cu frecvențele 391 pentru  $ZnIn_2S_4$ , 396 pentru  $Zn_2In_2S_5$  și  $394\text{ cm}^{-1}$  pentru  $Zn_3In_2S_6$  corespund vibrațiilor condiționate de legăturile S-S cu distanța dintre atomi de 3,05 Å. Modurile cu frecvențele 364 ( $x=1$ ), 382 ( $x=2$ ) și  $374\text{ cm}^{-1}$  ( $x=3$ ) sunt condiționate de vibrațiile S-S în octaedri cu distanța dintre atomi 3,52 Å, frecvențele 348 ( $x=1$ ), 349 ( $x=2$ ) și  $350\text{ cm}^{-1}$  ( $x=3$ ) corespund cel mai mult frecvențelor vibrațiilor legăturilor Zn-S. În domeniul energiilor mici se observă moduri la frecvențele 300 și  $311\text{ cm}^{-1}$  pentru  $x=1$ , 300 și  $314\text{ cm}^{-1}$  pentru  $x=2$  și 300 și  $310\text{ cm}^{-1}$  pentru  $x=3$ . După cum se vede, aceste moduri, fiind identice după frecvență, sunt condiționate de vibrațiile ce au loc în straturile ce conțin legăturile Zn-S. Modurile cu frecvențele  $247\text{ cm}^{-1}$  pentru  $x=1$ ,  $240\text{ cm}^{-1}$  pentru  $x=2$  și  $x=3$  se datorează vibrațiilor perechilor de atomi In-S. Vibrațiile cu frecvențele 179 și  $195\text{ cm}^{-1}$  ( $x=1$ ), 175 ( $x=2$ ) și  $165\text{ cm}^{-1}$  ( $x=3$ ) confirmă apartenența acestor vîrfuri la

legăturile In-S. Modul cu frecvența  $102\text{ cm}^{-1}$  se manifestă numai în compusul monocristalin  $ZnIn_2S_4$ . Analizînd și comparînd împachetarea atomilor în celula elementară a compusului  $ZnIn_2S_4$  cu împachetarea celorlalți doi compuși, putem afirma că numai în acest compus ( $x=1$ ) se conțin straturi de sulf, amplasate între două straturi de indiu. Conform acestor sugestii, modurile cu frecvența  $102\text{ cm}^{-1}$  din  $x=1$  le punem în corelație cu legătura  $In_T-S$ . În octaedrele din rețeaua cristalină  $ZnIn_2S_4$ , distanța interatomică In-S alcătuiește  $2,62\text{ \AA}$  și este aproape egală cu suma razelor ionilor de  $In^{3+}$  și  $S^{2-}$ . În tetraedrele de indiu distanța interatomică  $In-S_{vert}$  constituie  $2,46\text{ \AA}$ , pe cînd suma razelor atomilor ( $r_{In}+r_S$ )= $1,44+1,04=2,48\text{ \AA}$ . Distanța interatomică  $In-S_{bază}$  de  $2,36\text{ \AA}$  este mai mică decît suma razelor tetraedrice. În cristalele  $Zn_2In_2S_5$  în tetraedre, distanța  $Zn-S_{vert}$  egală cu  $2,46\text{ \AA}$  coincide cu distanța analogică în straturile din structura  $ZnIn_2S_4$ . Distanța interatomică în legăturile  $In-S_{vert}$  egală cu  $2,4\text{ \AA}$  este ceva mai mare decît distanța pentru aceeași legătură din  $ZnIn_2S_4$ . În cristalele compusului  $Zn_3In_2S_6$ , de asemenea, se conțin straturi cu tetraedre de  $Zn$  și  $In$ . Astfel, trecînd de la un compus la altul, legăturile In-S diferă, deosebindu-se prin parametrii lor. Modul cu frecvența  $75\text{ cm}^{-1}$  se manifestă în toate cele trei tipuri de cristale și este condiționat de vibrațiile straturilor Zn-S în imediata apropiere cu tetraedrele ce conțin aceste legături de Zn-S. Acestor legături li se atribuie și frecvența  $68\text{ cm}^{-1}$  din  $Zn_3In_2S_6$ .

În domeniul frecvențelor joase ale spectrelor de împrăștiere Raman ale compusului  $ZnIn_2S_4$  se manifestă o linie spectrală îngustă cu frecvența  $40\text{ cm}^{-1}$  și alta cu frecvența egală cu  $54\text{ cm}^{-1}$ , pozițiile și formele cărora se schimbă în diferite eșantioane ale acestui compus. Această deosebire a spectrelor este condiționată de existența diferitor modificații politipice.

## Concluzii

În rezultatul cercetărilor efectuate s-a demonstrat:

1. Monocristalele  $ZnIn_2S_4$ , pentru care s-au studiat datele descrise, se cristalizează nu în structura cu grupa spațială R3m, dar, cel mai probabil, în grupa P321.
2. Structurile Raman a monocristalelor  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$ ,  $Zn_3In_2S_6$ , se deosebesc în mod evident în domeniul frecvențelor joase ( $\nu < 100\text{ cm}^{-1}$ ), fapt care permite a utiliza metoda Raman pentru determinarea compoziției monocristalelor  $Zn_xIn_2S_{x+3}$ .
3. Coincidența calitativă a formei spectrelor Raman ale monocristalelor  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  și deosebirea frecvențelor benzilor în domeniul de joasă frecvență a spectrului fac posibilă presupunerea că aceste monocristale sunt quasimoleculare.
4. Cercetarea spectrelor de împrăștiere combinată sînt în acord cu concluziile din lucrarea [24] referitoare la faptul că monocristalele compusului  $ZnIn_2S_4$  cercetate aparțin politipului cu două pachete în celula elementară  $ZnIn_2S_4(II)$ .

Stabilirea tipului de legături între atomi (sau grupe de atomi) și punerea lor în corelație cu distanțele dintre atomii rețelei cristaline va permite nu doar înțelegerea dinamicii rețelei cristaline a compușilor studiați, ci și explicarea particularităților electronice (exitonice) ale acestora.

### Bibliografie

1. Martin, D.H. The Study of the Vibrations of Crystal Lattices by Far Infra-Red Spectroscopy // *Advances in Physics*, 1965, N14, 53, P. 39-99.
2. Claasen, H.H. Raman Apparatus Using Laser Excitation and Polarization Measurements // *Rotational spectrum of Fluorine. Appl. Spectr.*, 1969, 23, N1, P. 8-12.
3. Loudon, R. The Raman Effect in Crystals // *Advenc. Phys.*, 1964, V.13, 52, P. 423-482; Gowley R.A. *Proc. Phys. Soc.(London)*, 1964,84. - 281 p.
4. Марадудин, А., Монрол, Э., Вейс, Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении// М. Изд. Мир, 1965. -297с.
5. Борн, М., Хуан, Л. Динамическая теория кристаллических решеток// М., 1958. -357с.
6. Born, M., von Karman Th. *Phys. Zeit.*, 13, 1912. -297 p.
7. Raman, C.V. *Proc. Indian Acad. Sei.*, A, 18, 237,1943; A 54, 253 (1961).
8. Bhagavantam, S., Venkatarayudu, T. *Theory of Groups and its Applications to Physical Problems*// Waltair, Andhra University, 1962.
9. Porto, S.P.S., Wood, D.F. *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962. -251 p.
10. Avram, N.. *Întroducere în Spectroscopia Raman*// Timișoara, România, 1982. - 247 p.
11. Butucelea, A. *Tehnici Noi în Spectroscopie*// București, România, 1984.-340 p.
12. Плачек, Г. Рэлеевское рассеяние и Раман эффект. Харьков,1935. – 213 с.
13. Овандер, А.Н. К теории нелинейных оптических эффектов // *ФТП*, 1963, т.5, 3, С. 872-873.
14. Сушинский, М.М. *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов.* – М.: Наука, 1969. -336 с.
15. Пуле, А., Матье, Ж.. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов.* – М.: Мир, 1973. -357 с.
16. Уилкинсон, Г.П. *Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов*// *Применение спектров комбинационного рассеяния.* М. Мир, 1977. -586 с.
17. Damen, T.C., Porto, S.P.S., Tell, V. *Phys. Rev.* 1966, 142, P. 570.
18. Арама, Е.Д., Виноградов, Е.А., Жижин, Г.Н., Житарь, В.Ф., Мельник, Н.Н., Радауцан, С.И. Колебательный спектр кристаллической решетки  $ZnIn_2S_4$ . // *Доклады АН СССР*, 1976г., т. 231, №6, С. 1143-1146.
19. E. Aramă. *Proprietățile optice ale sulfizilor multicompenți stratificați-Chișinău, Sirius*, 2004,198p
20. Baldini, G.R.L. Aggarwal et al. Raman Scattering in  $ZnIn_2S_4$ // *J. Zettera Nuovo Cimento*, 1972, V.5, 17, P. 1062-1066

21. Хэсс, М. Оптические свойства полупроводников// М., Мир, 1979. -275с.
22. Арама, Е.Д., Виноградов, Е.А., Жижин, Г.Н., Житарь, В.Ф., Мельник, Н.Н.. Оптические фононы в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$ // Всесоюзная Конференция „Тройные Полупроводники и их Применение”, Кишинев, изд. „Штиинца”, 1976, С. 159-160.
23. Арама, Е.Д., Виноградов, Е.А., Жижин, Г.Н., Житарь, В.Ф., Мельник, Н.Н., Радауцан, С.И.. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  // Изв. АН МССР, Сер. физ-техн. и матем. наук. – Кишинев, 1978, №3, С. 33-39.
24. Виноградов, Е.А., Жижин, Г.Н., Мельник, Н.Н., Субботин, С.И., Панфилов, В.В., Арама, Е.Д., Житарь, В.Ф., Радауцан, С.И.. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  под давлением. // Журнал Прикладной Спектроскопии, 1979, т. XXXI, в. 4, С. 708-711.
25. Arama, E.. Raman’s spectroscopia of binary compounds of sulphides of Zn and In. // 3<sup>rd</sup> General conference of the Balkan Physical Union – Cluj-Napoca, Romania, 1997, P. 323.
26. Aramă, E.. Spectrele vibraționale în infraroșu ale rețelei cristaline a compușilor semiconductori  $Zn_xIn_2S_{3+x}$ . //Fizică și tehnică. Procese, modele, experemente, 2006, v.2, P.36-44.
27. Соболев, В.В.. Оптические спектры отражения деффектных бинарных и тройных соединений. // Изв. АН СССР, сер. неорган. материалы 1972, т.1, №8, С. 26-29.
28. Донника, Ф.Г., Радауцан, С.И., Киоссе, Г.А., Семилетов, С.А., Доника, Т.В., Мустя, И.Г.. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(II)a$  и уточнение структуры трехпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(III)a$ . // Кристаллография, 1971, т.16, вып.1, С. 235-237.
29. Доника, Ф.Г., Радауцан, С.И., Семилетов, С.А., Киоссе, Г.А., Мустя, И.Г.. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(II)b$ . Кристаллография, 1972, т.17, вып.3,С.663-665.
30. Доника, Ф.Г., Радауцан, С.И., Семилетов, С.А., Киоссе, Г.А., Доника, Т.В., Мустя, И.Г.. Кристаллическая структура политипной формы  $Zn_2In_2S_5(III)a$ . // Кристаллография, 1970, т.15, вып.4, С. 816-817.
31. Donica, F., Zhitar, V., Radautsan, S.. The crystal structure of  $Zn_3In_2S_6$ . // Acta Crystallographica. VII Intern. Congress and Symposium (Abstracts) -Moscow, July, 1966, P. A49.
32. Радауцан, С.И., Сырбу, Н.Н., Левин, В.Э., Доника, Ф.Г.. Колебательные спектры кристаллической решетки политипов соединений  $Zn_mIn_2S_{3+m}$ . // Физика и техника полупроводников, 1990, т.24, №9, С. 1952-1957.