

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

N. N. Syrbu, V. E. Lvin, I. B. Zadnirru,  
Kh. Noimann, Kh. Sobotta, V. Riede, Рамановские и  
ИК колебательные спектры в кристаллах  $\text{TlGaS}_2$ ,  
*Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 1992, Volume 26,  
Issue 2, 232–245

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that  
you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 178.168.20.213

December 22, 2020, 14:04:23



## РАМАНОВСКИЕ И ИК КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ В КРИСТАЛЛАХ $TlGaS_2$

Сырбу Н. Н., Львин В. Э., Заднипру И. Б.,  
Нойманн Х., Соботта Х., Риеде В.

Исследованы рамановское рассеяние в различных геометриях кристаллов  $TlGaS_2$  и их температурные зависимости в области 77—400 К. Обнаружен фазовый переход, который приводит к изменениям поляризационных зависимостей колебательных мод, к расщеплению линий, ослаблению одних и возгоранию других колебательных мод с понижением температуры. Исследованы колебательные спектры отражения в области 4000—50  $cm^{-1}$  и выделены полярные колебательные  $LO$ - и  $TO$ -моды и их основные параметры. Рассчитаны эффективный заряд Сигетти, динамический борновский заряд и относительный эффективный заряд анионов и катионов в поляризациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  кристаллов  $TlGaS_2$ . Показано различие в степени ионности катионов и анионов по направлениям осей  $a$  и  $b$ .

К настоящему времени выполнен ряд работ по исследованию колебательных свойств кристаллов типа  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlInS_2$ , характеризующихся моноклинной симметрией [1, 2]. В кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  обнаружена мягкая мода, обусловленная неустойчивостью решетки [3, 4]. Однако, несмотря на исследования с помощью различных явлений неустойчивости, установившегося представления о механизмах фазовых переходов в этих материалах нет. В колебательных спектрах кристаллов  $TlGaS_2$  каких-либо аномалий с изменением температуры не обнаружено, хотя слабая температурная эволюция спектров КР в [5] отмечается. Авторы [5] предполагают наличие фазового перехода в интервале температур 90—300 К.

В данной работе исследованы температурные зависимости рамановских спектров кристаллов  $TlGaS_2$  (77—300 К) и ИК колебательные спектры отражения в области 4000—50  $cm^{-1}$ . Рассчитаны контуры отражения и определены основные параметры  $LO$ - и  $TO$ -фононов. Рассчитаны эффективный заряд Сигетти, динамический борновский заряд, и относительный эффективный заряд анионов и катионов в  $TlGaS_2$ .

Кристаллы, полученные методом Бриджмена, имели размер  $2 \times 1 \times 1$  см, легко скалывались. Спектры комбинационного рассеяния измерены на спектрометре ДФС-32 в различной геометрии, с возбуждением гелий-неоновым лазером. Спектры ИК отражения измерены на спектрометре Specord-M80 (5000—200  $cm^{-1}$ ) и вакуумном спектрометре КСДИ-82 (250—50  $cm^{-1}$ ). Вакуумный спектрометр управляется процессором, на котором ведется запись спектров дискретно, на каждой длине волны происходит математическая обработка сигнала. Согласно кристаллографическим данным, структура  $TlGaS_2$  описывается пространственной группой  $C_{2h}^2$ ,  $Z=16$ . В примитивной ячейке содержится восемь формульных единиц. Основной мотив структуры формируют тетраэдрические полиэдры  $Ga_4S_{10}$ , состоящие из четырех тетраэдров  $Ga_4$ . Структура  $TlGaS_2$  может быть отнесена к псевдотетрагональной, так как  $a=b=10.31$ ,  $c=15.16$  Å,  $\beta=99.7^\circ$  [1, 2]. Для кристаллов  $TlGaSe_2$  в [5] комплексы  $Ga_4Se_{10}$  рассматриваются как относительно жесткие единицы, а колебания решетки подразделяются на внешние трансляции  $Tl^+$ ,  $Ga_4Se_{10}$  и либрации  $Ga_4Se_{10}$  и внутренние — растяжения и изгибы связей в комплексах  $Ga_4Se_{10}$ .

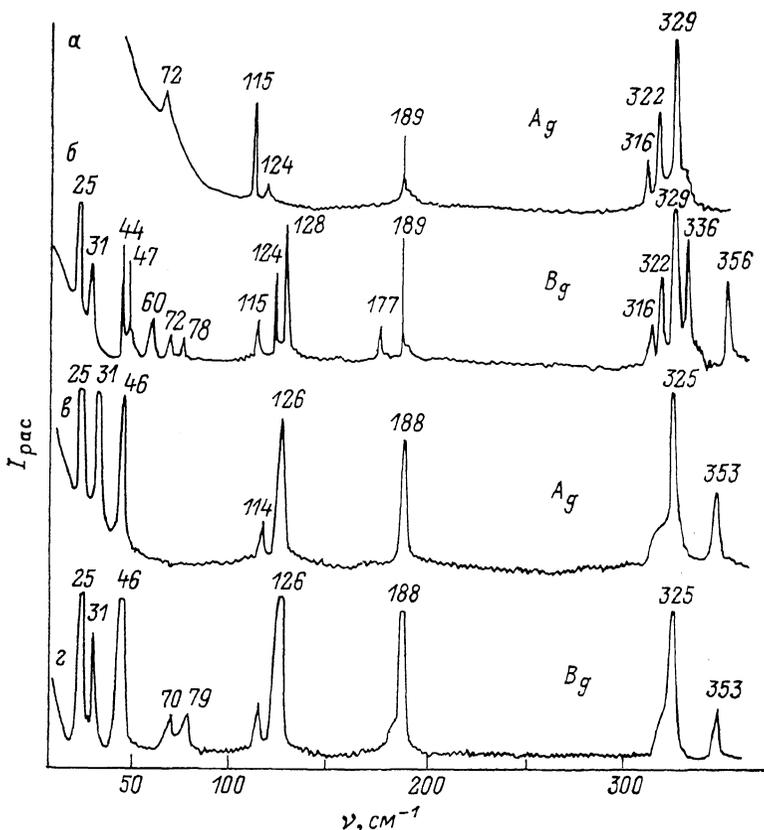


Рис. 1. Рамановское рассеяние кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  в геометриях  $x(zz)x$ ,  $y(zz)y$  ( $a$ ,  $e$ ) и  $z(yz)y$  ( $b$ ,  $z$ ) при 77 ( $a$ ,  $b$ ) и 300 К ( $e$ ,  $z$ ).

Тензоры рассеяния для  $C_{2h}$  имеют вид

$$\begin{vmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \sim A_g \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{vmatrix} \sim B_g.$$

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  при 77 ( $a$ ,  $b$ ) и 300 К ( $e$ ,  $z$ ) в двух геометриях  $y(zz)y$  и  $z(yz)y$  симметрий  $A_g$  и  $B_g$ . В высокочастотной области при 300 К наблюдаются интенсивная полоса  $325 \text{ см}^{-1}$  и более слабая полоса  $353 \text{ см}^{-1}$ . Понижение температуры до 77 К приводит к сужению линий рассеяния, при этом на месте полосы  $325 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются четыре колебательные моды —  $316$ ,  $322$ ,  $329$  и  $336 \text{ см}^{-1}$  в геометрии  $z(yz)y \sim B_g$  и три моды —  $316$ ,  $322$  и  $329 \text{ см}^{-1}$  в геометрии  $y(zz)y \sim A_g$ . Мода  $353 \text{ см}^{-1}$  при 77 К в геометрии  $A_g$  почти не обнаруживается. Соединение  $\text{TlGaS}_2$  имеет много общего как со слоистыми кристаллами  $\text{GaS}$ , так и с цепочными кристаллами  $\text{TlSe}$ . Материал  $\text{TlGaS}_2$  является анизотропным кристаллом с сильно выраженной слоистой структурой. Межпакетное взаимодействие существенно меньше, чем внутривибрационное. В соединении  $\text{TlGaS}_2$  четыре слоя образуют элементарную ячейку. Слои связаны междуслоевым взаимодействием, которое должно приводить к появлению давидовского расщепления колебательных мод. Взаимодействие между двумя слоями приводит к серии линий из четырех колебательных мод, где четное спаривание раман-частот (раман-ра-

ман-моды) и нечетное взаимодействие ИК частот (ИК—ИК моды) должны составить наиболее интенсивные компоненты, возможно, по две или четыре линии, как давидовские мультиплеты. Как видно из рис. 1, в спектрах рамановского рассеяния обнаруживаются четыре линии 316—336 см<sup>-1</sup>, которые из общих соображений укладываются в такую модель.

В области средних частот при 300 К обнаружена слабая полоса 177 см<sup>-1</sup> в обеих геометриях (рис. 1), которая практически остается неизменной при понижении температуры. В геометриях  $B_g$  и  $A_g$  при 300 К выделяется колебательная мода 189 см<sup>-1</sup>, которая уменьшается по интенсивности и полуширине. При комнатной температуре в геометриях  $A_g$  и  $B_g$  проявляются линии 114 и 126 см<sup>-1</sup>, поведение которых отличается от поведения полос 177 и 189 см<sup>-1</sup>. Линия 126 см<sup>-1</sup> в геометрии  $A_g$  при понижении температуры до 77 К практически исчезает. Одновременно с этим линия 114 см<sup>-1</sup> при понижении температуры до 77 К усиливается (см. полосу 115 см<sup>-1</sup>). В геометрии  $B_g$  линия 114 (300 К) и 115 см<sup>-1</sup> (77 К) практически не изменяются по интенсивности, а полоса 126 см<sup>-1</sup> расщепляется на две компоненты — 124 и 128 см<sup>-1</sup>. Расщепление колебательных мод с понижением температуры до 90 К отмечается и авторами работы [5], однако изменение поляризационных зависимостей ими не отмечено. Детальное сопоставление наших данных с результатами работы [5] невозможно, так как в ней не приведены частоты рассеяния.

Таким образом, из результатов, представленных на рис. 1, видно, что при 300 К спектры рамановского рассеяния слабо поляризованы. Число линий значительно меньше, чем должно быть по расчетам теории групп:

$$\Gamma_{\text{опт}} = 23A_g + 25B_g + 23A_u + 25B_u.$$

Фононы симметрий  $A_u$  и  $B_u$  активны в ИК поглощении и отражении в поляризациях  $E \parallel C$  и  $E \perp C$  соответственно. В экспериментальных спектрах кристаллов  $TlGaS_2$  число наблюдаемых колебательных мод, активных КР и ИК, почти в 2 раза меньше, чем должно быть согласно теоретико-групповым расче-

Т а б л и ц а 1

Изменение частот и поляризационных зависимостей давидовских мультиплетов колебательных мод кристаллов  $TlGaS_2$  от температуры

КРС (рамановское рассеяние)		
$\nu$ , см <sup>-1</sup> (300 К)	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (77 К)	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>
353 $A_g$	—	—
353 $B_g$	356 $B_g$	—
325 $A_g$	329 $A_g$	} 7
319 $A_g$	322 $A_g$	
325 $B_g$	336 $B_{2g}$	} 7
319 $B_g$	329 $B_{2g}$	
114, 126 $A_g, B_g$	322 $B_{3g}$	} 6
	316 $B_{3g}$	
	124 $A_g$	
114, 126 $B_g, A_g$	115 $A_g$	} 9
	124 $B_g$	
	128 $B_g$	
46 $A_g, B_g$	44 $B_g$	} 3
	47 $B_g$	

Т а б л и ц а 2  
 Параметры ИК активных колебательных мод кристаллов  $\text{TlGaS}_2$

Поляризация	№ полосы	$\nu_{TO_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{LT_j}$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma_j$	$f \cdot 10^{-2}$	$4\pi f$	$\epsilon_\infty, \epsilon_0, \sum_{j=1}^N (\nu_{TO_j}^2 - \nu_{LO_j}^2)$
$E \perp c$ $E \parallel a$	1	369	9	6	1.93	0.242	$\epsilon_\infty = 7.3$ $R = 0.35$ $\nu_R = 4000 \text{ см}^{-1}$ $\epsilon_0 = 10.97 = 11.0$
	2	346	15	7	3.5	0.434	
	3	329	12	6	2.9	0.364	
	4	168	13	11	6.3	0.787	
	5	120.5	10	6	6.7	0.847	
	6	84.5	6	8	5.7	0.720	$\sum_{j=1}^7 (\nu_{LO_j}^2 - \nu_{TO_j}^2) = 3.63$
	7	62.5	8	6	10.6	1.334	
$E \perp c$ $E \parallel b$	1	369	9	6	1.6	0.198	$\epsilon_\infty = 6.0$ $R = 0.3$ $\nu_R = 4000 \text{ см}^{-1}$ $\epsilon_0 = 10.06 = 10.1$
	2	346	15	7	2.8	0.356	
	3	329	12	6	2.4	0.298	
	4	167	16	13	6.4	0.807	
	5	118	13	7	7.4	0.934	
	6	84.5	6	9	4.7	0.591	$\sum_{j=1}^7 (\nu_{LO_j}^2 - \nu_{TO_j}^2) = 4.06$
	7	58.0	8	6	7.0	0.875	

там. Данный факт предположительно объясняется двумя причинами: 1) псевдотетрагональностью структуры и вырожденностью линий; 2) идентичностью структуры слоев, связанных между собой операцией инверсии [5].

Слабая поляризация спектров рамановского рассеяния кристаллов (РРС)  $\text{TlGaS}_2$  при 300 К, а также появление дублетных структур при понижении температуры в каждой геометрии (табл. 1) свидетельствуют о том, что кристаллы  $\text{TlGaS}_2$  не в полной мере описываются моноклинной симметрией.

В кристаллах типа  $\text{TlGaSe}_2$  авторы [5, 6] предложили рассматривать симметрию колебательных мод, классифицируя моды по группе симметрии одного слоя. Для слоистых кристаллов, к которым относится  $\text{TlGaSe}_2$ , такой подход правомерен [6].

Авторы [5] структуру слоя  $\text{TlGaSe}_2$  симметризируют, незначительно смещая атомы внутри слоя до тетрагональной структуры с пространственной группой  $D_{2d}^{15}$ . С учетом межслоевой операции инверсии, сохраняя элементы симметрии слоя, они получают гипотетическую структуру с пространственной группой  $D_{4h}^{15}$  с элементарной ячейкой, содержащей два слоя. При таком приближении число допустимых теорией групп мод и полученных экспериментально согласуется лучше. Этот подход правомерен и для кристаллов  $\text{TlGaS}_2$ , однако возможными симметриями слоя могут быть  $D_{2d}$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$ . Поляризационные зависимости для структур с симметрией слоя  $D_{2d}$  с учетом центра инверсии таковы, что давидовские пары наблюдаются раздельно: одна линия активна в ИК, другая — в КР.

Экспериментально полученные спектры кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  при 77 К (табл. 1 и 2) свидетельствуют о том, что в каждой геометрии КР и ИК наблюдаются по крайней мере дублеты. В ИК спектрах отражения дублетные пики обнаружены и при 300 К. Следовательно, структуры спектров КР и ИК предпочтительнее объясняются группой симметрии  $D_{2h}$ . Для группы симметрии  $D_{2h}$  тензоры рамановского рассеяния имеют вид

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \sim A_g; \quad \begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \sim B_{1g}; \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{vmatrix} \sim B_{2g}; \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{vmatrix} \sim B_{3g}.$$

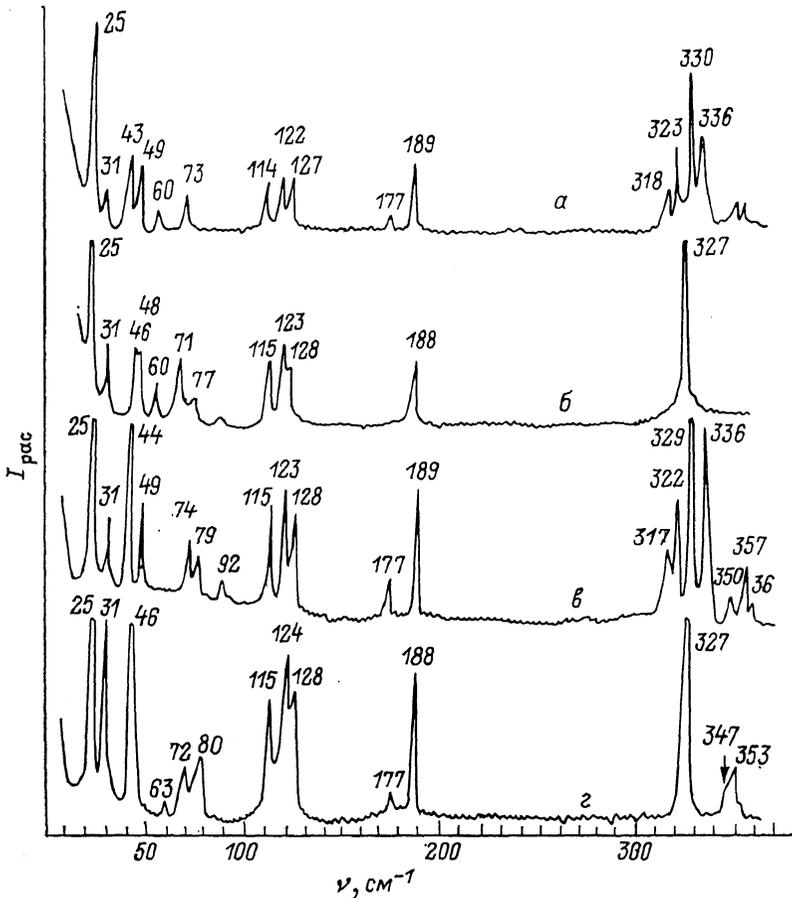


Рис. 2. Рамановское рассеяние кристаллов  $\text{TI GaS}_2$  в геометриях  $x(xy)x$  (а, б) и  $x(zx)y$  (в, г) при 77 К (а, в) и 300 К (б, г).

На рис. 2 представлено рамановское рассеяние  $\text{TI GaS}_2$  в геометриях  $x(xy)x$  (а, б) и  $x(zx)y$  (в, г) при 300 К (б, г) и 77 К (а, в). При соответствии положения атомов в  $\text{TI GaS}_2$  позиционной симметрии  $C_{2h}^6$  колебательные спектры рамановского рассеяния, показанные на рис. 1 и 2, должны совпадать. На самом деле спектры рассеяния имеют некоторое различие. При комнатной температуре в области частот 110—130  $\text{см}^{-1}$  проявляются три колебательные моды — 115, 123, 128  $\text{см}^{-1}$ , на рис. 1 показаны только две моды — 114 и 126  $\text{см}^{-1}$ . В геометрии  $x(xy)x$  при 300 К (рис. 2, б) в области 46—110  $\text{см}^{-1}$  выделяются дополнительные колебательные моды — 60, 71, 77  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 31  $\text{см}^{-1}$  при 300 К в этой же геометрии имеет меньшую интенсивность, чем в геометрии  $A_g$  (рис. 1).

Понижение температуры до 77 К приводит к появлению сильной поляризации спектров рамановского рассеяния (рис. 1, а, б). При 77 К линия 115  $\text{см}^{-1}$  присутствует в геометриях  $x(zx)x$ ,  $y(zx)y \sim A_g$ , а линии 124 и 128  $\text{см}^{-1}$  разрешены в геометриях  $x(zy)z \sim B_g$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для колебательных мод 336 и 356  $\text{см}^{-1}$ , которые разрешены в геометрии  $B_g$  и запрещены в геометрии  $A_g$ . В более низкочастотной области в геометрии  $x(zy)z \sim B_g$  обнаруживаются линии 25, 31, 46, 70 и 79  $\text{см}^{-1}$  при 300 К и 25, 31, 44, 47, 60, 72 и 78  $\text{см}^{-1}$  при 77 К, т. е. при понижении температуры линия 46  $\text{см}^{-1}$  расщепляется

на две — 44 и 47 см<sup>-1</sup>, появляется дополнительная слабая полоса 60 см<sup>-1</sup>. В геометрии  $A_g$  при 77 К при частотах, меньших 50 см<sup>-1</sup>, нам не удалось провести измерение из-за сильного рассеяния типа рэлеевского. Подобное явление было обнаружено в кристаллах  $TlInS_2$ ,  $TlGaSe_2$  [5]. Низкотемпературные спектры рассеяния кристаллов  $TlGaS_2$  в геометриях  $x(xy)x$  и  $x(zz)y$  также отличаются от спектров рамановского рассеяния в геометриях  $x(zz)x$  и  $x(zu)z$  (рис. 1, 2). Прежде всего колебательные моды 115, 123, 128 см<sup>-1</sup> не поляризованы. С изменением температуры эти колебательные моды изменяются так, как показано на рис. 3.

При температуре 380 К обнаруживаются только частоты 114 и 123,6 см<sup>-1</sup>. Понижение температуры до 77 К приводит к выделению полосы  $A$  при 128,4 см<sup>-1</sup>, т. е. эта полоса в температурном интервале 380—77 К смещается на 5 см<sup>-1</sup>. При температуре 380 К фактор затухания  $g$  довольно велик и в связи с этим, очевидно, трудно выделить по отдельности эти две колебательные моды, однако слияние этих мод при повышении температуры заметно. В геометрии  $x(xy)x$  при 77 К выделяется также колебательная мода 336 см<sup>-1</sup>, которая не разрешается в геометриях  $x(zz)x$  и  $y(zz)y$ . При сравнении тензоров рассеяния для группы  $C_{2h}$  видно, что колебательные моды симметрии  $A_g$  наблюдаются в идентичных геометриях. Колебательные моды  $B_{3g}$  и  $B_{2g}$  обнаруживаются как моды  $B_g$ . Учитывая геометрии рассеяния (рис. 1, 2) и корреляционные табл. 3, можно проследить за поляризационными зависимостями колебательных мод в кристаллах  $TlGaS_2$ . Предполагая, что  $TlGaS_2$  описывается группой симметрии  $D_{2h}$  и в примитивной ячейке двухформульной единицы находятся два трансляционно неэквивалентных пакета, можно видеть, что пары мод  $A_g$  и  $\bar{B}_{1g}$  и  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ ,  $A_u$  и  $B_{1u}$  образуют дублеты, аналогичные давидовским в молекулярных кристаллах. Пары мод  $A_g$  и  $B_{1g}$  или  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  и т. д. являются сопряженными относительно симметрии и переводят друг в друга трансляционно неэквивалентные пакеты. Межпакетные моды  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  активны в ИК. Обе различно поляризованные компоненты почти всех давидовских дублетов активны либо в КР, либо в ИК, причем обе присутствуют в одной геометрии. Давидовские колебательные моды сильнее выделяются при низких температурах, но это не связано с уменьшением фактора затухания, а обусловлено проявлением неустойчивости кристаллической решетки. Понижение температуры кристалла до 77 К приводит не только к сужению линий, но и к изменению поляризационных зависимостей. На рис. 4, 5 представлено изменение рамановского рассеяния в геометриях  $x(zz)x$  и  $y(zz)y$  от температуры для колебательных мод  $e_1$  (31 см<sup>-1</sup>),  $e_2$  (43 см<sup>-1</sup>) и  $e_3$  (49 см<sup>-1</sup>) симметрии  $A_g$ . С понижением температуры от 333 до 77 К полоса  $e_1$  (31 см<sup>-1</sup>) не смещается по частоте и значительно уменьшается по интенсивности (рис. 4 и 5). Отношение интенсивности колебательной моды  $e_1$  к интенсивности моды  $e_2$  показывает, что изменение происходит непрерывно во всем температурном интервале. При температуре 333 К в высокочастотной области проявляется колебательная мода 47 см<sup>-1</sup>, при 252 К эта полоса уже расщеплена на две близкие линии — 46 и 48 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту величины расщепления. Температурный ход изменения величины расщепления этих мод и изменение их частоты приве-

Таблица 3  
Корреляционная таблица

$C_{2h}$			$D_{2h}$
$z$	$y$	$x$	
$A_g$	$A_g$	$A_g$	$A_g$
$A_g$	$B_g$	$B_g$	$B_{1g}$
$B_g$	$A_g$	$A_g$	$B_{2g}$
$B_g$	$B_g$	$A_g$	$B_{3g}$
$A_u$	$A_u$	$A_u$	$A_u$
$A_u$	$B_u$	$B_u$	$B_{1u}$
$B_u$	$A_u$	$B_u$	$B_{2u}$
$B_u$	$B_u$	$A_u$	$B_{2u}$

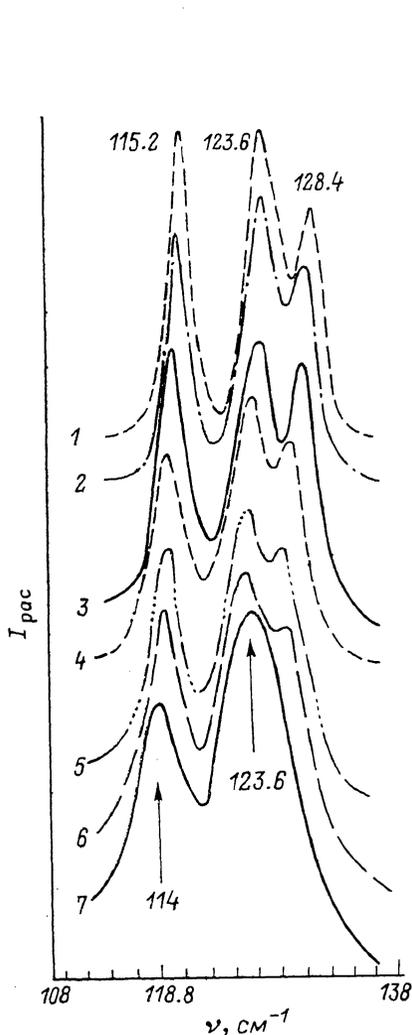


Рис. 3. Зависимость рамановских спектров от температуры в области частот 108—138  $\text{см}^{-1}$  в геометриях  $x(zz)x$ ,  $y(zz)y$  ( $A_g$ ).

$T$ , К: 1 — 77, 2 — 137, 3 — 185, 4 — 244, 5 — 286, 6 — 309, 7 — 380.

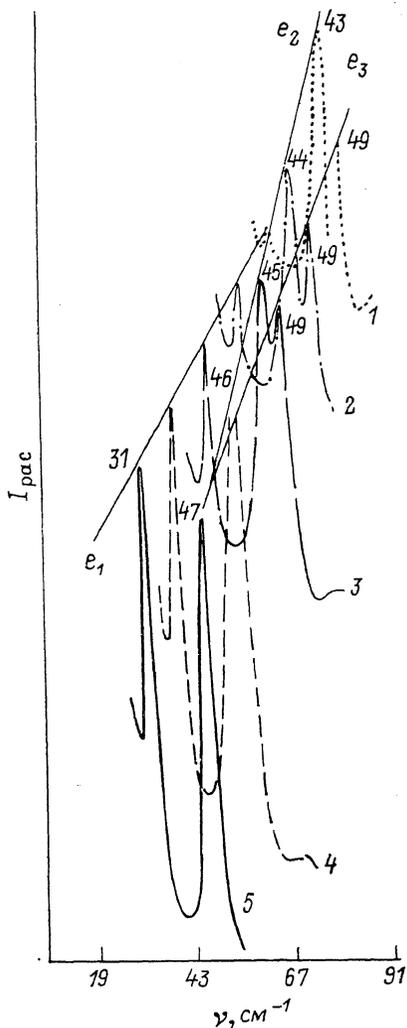


Рис. 4. Зависимость рамановских спектров от температуры в области частот 19—91  $\text{см}^{-1}$  в геометриях  $x(zz)x$ ,  $y(zz)y$  ( $A_g$ ).

Шкала частот приведена для кривой 5 ( $T = 333$  К). Все остальные спектры для наглядности смещены на 7  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную область.  $T$ , К: 1 — 77, 2 — 137, 3 — 185, 4 — 252, 5 — 333.

дены на рис. 4 и 5. Из рис. 5 видно, что расщепление колебательных мод  $e_2$  и  $e_3$  начинается и происходит при тех же температурах, при которых изменяется интенсивность полосы 31  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 6 и 7 представлены температурные изменения триплетов  $e_4$  (61.2  $\text{см}^{-1}$ ),  $e_5$  (70.6  $\text{см}^{-1}$ ) и  $e_6$  (79  $\text{см}^{-1}$ ). С понижением температуры от 333 до 77 К колебательные моды  $e_4$  и  $e_6$  симметрии  $A_g$  изменяются слабо, а частота моды  $e_5$  изменяется более существенно. Одновременно с этим отношение интенсивности колебательной моды  $e_6$  к интенсивности  $e_5$  в температурном интервале 270—300 К имеет излом, характерный для фазовых переходов. При 77 К полоса  $e_6$  имеет слабую интенсивность (практически нулевую). Группа частот 316, 322, 329 и 336  $\text{см}^{-1}$  рамановского рассеяния в геометрии  $x(zu)z$ , бесспорно, содержит давидовские дублеты симметрий  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ , а ча-

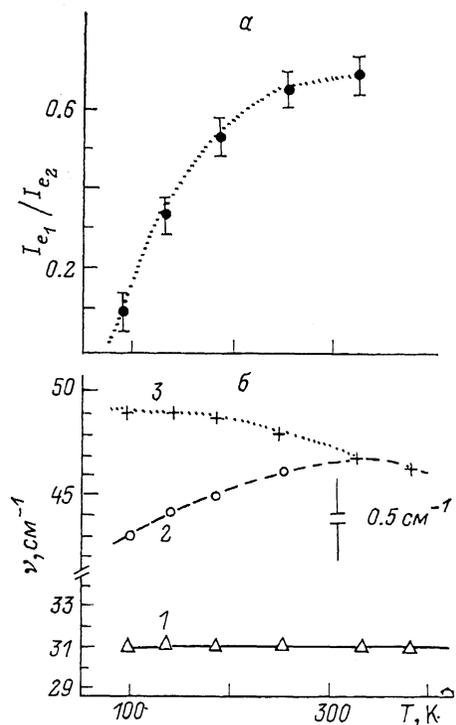


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивности колебательной моды  $I_{e_1}$  к интенсивности моды  $I_{e_2}$  от температуры для геометрий  $x(zz)x$ ,  $y(zz)y$  ( $A_g$ ) (а); зависимость частоты колебательных мод  $e_1$  (1),  $e_2$  (2),  $e_3$  (3) от температуры (б).

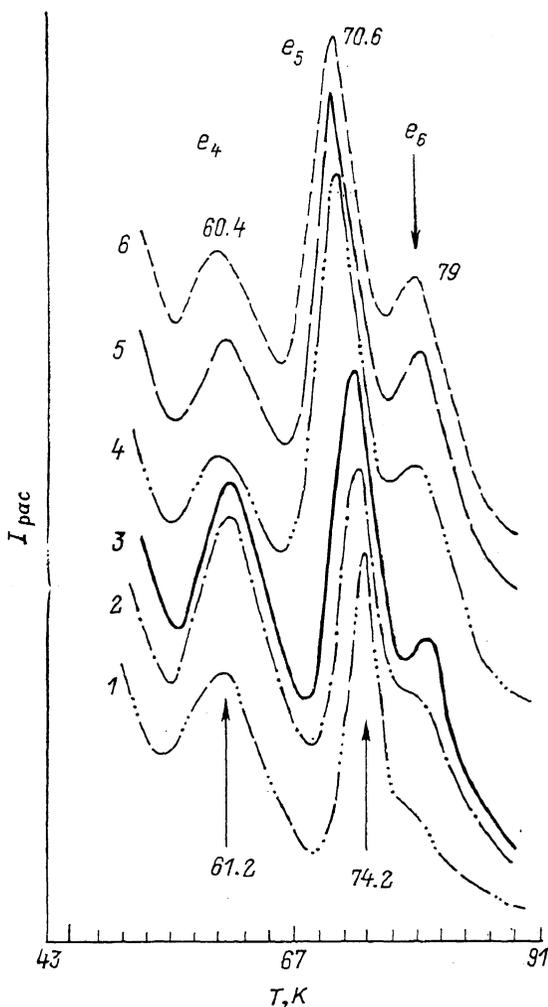


Рис. 6. Изменение спектров рамановского рассеяния от температуры в области частот 43—91  $\text{см}^{-1}$  в геометрии  $x(x, z)y$ .  
 $T$ , К: 1 — 77, 2 — 142, 3 — 185, 4 — 285, 5 — 313, 6 — 333.

стоты 322 и 329  $\text{см}^{-1}$  — дублет симметрии  $A_g$  (табл. 1). В этой геометрии из-за нестройной ориентации, по-видимому, проявляется и слабая полоса 316  $\text{см}^{-1}$ . Одновременно с этим следует отметить, что мультиплетность определяется числом взаимодействующих пакетов (слоев) в элементарной ячейке. Последнее и обуславливает группы линий «кластерного» типа. Величина давидовского расщепления не превышает 10 % от значения частоты колебательной моды (табл. 1). В геометрии  $x(xz)y$  высокочастотная группа линий содержит четыре компоненты —  $C_1$  (329),  $C_2$  (336),  $C_3$  (322) и  $C_4$  (318  $\text{см}^{-1}$ ), которые существенно изменяются с температурой (рис. 8). На рис. 8 показано возгорание высокочастотной моды  $C_2$  с понижением температуры. При 300 К обнаруживается линия  $C_1$  (327.5  $\text{см}^{-1}$ ). При более низких температурах удается проследить за из-

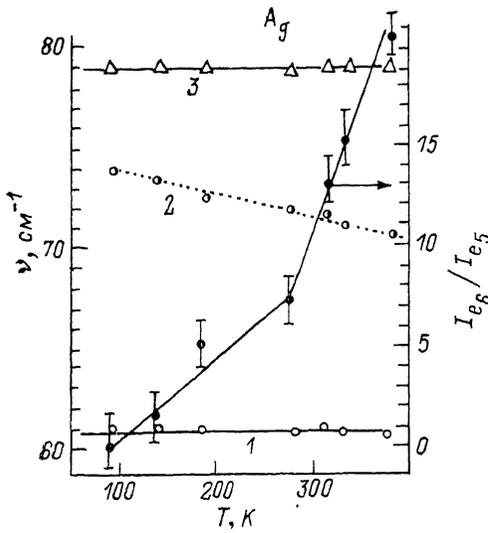


Рис. 7. Изменение частот колебательных мод  $e_4$  (1),  $e_5$  (2) и  $e_6$  (3) рамановского рассеяния и отношения интенсивностей мод  $I_{e_6}/I_{e_5}$  от температуры в геометрии  $x(xz)$  у кристаллов  $TiGaS_2$ .

Таким образом, изменение поляризационных зависимостей рамановских спектров, расщепление колебательных мод с понижением температуры, «возгорание» колебательных мод ( $C_2 - 336 \text{ см}^{-1}$ ) и ослабление интенсивности линий  $e_6$  ( $79 \text{ см}^{-1}$ ),  $e_1$  ( $31 \text{ см}^{-1}$ ) с понижением температуры и другие изменения, бесспорно, свидетельствуют о фазовом переходе  $TiGaS_2$ . При этом происходит плавное изменение позиционной симметрии атомов решетки.

В соответствии с теоретико-групповым анализом в ИК спектрах кристаллов группы  $TiGaS_2$  активны фононы симметрий  $22 A_u$  и  $23 B_u$  в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  соответственно, при симметрии  $D_{2h}$  в поляризации  $E \parallel c - B_{1u}$ ,  $E \perp c - B_{2u}$  ( $E \parallel a$ ) +  $B_{3u}$  ( $E \parallel b$ ). Под действием макроскопического электрического поля, обусловленного продольными оптическими колебаниями, происходит расщепление каждого из полярных колебаний симметрий  $A_u$ ,  $B_u$  или  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  и  $B_{1u}$  на продольные  $LO$ - и поперечные  $TO$ -моды. Для определения  $LO$ - и  $TO$ -мод кристаллов  $TiGaS_2$  полярные спектры отражения (рис. 2) рассчитаны по дисперсионным соотношениям

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\epsilon_\infty(\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2)}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j},$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная,  $\omega_{LOj}$ ,  $\omega_{TOj}$  — продольные и поперечные частоты,  $\Gamma_j$  — параметр затухания,  $f_j$  — сила осциллятора, индексе  $j$  нумерует осцилляторы,

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2.$$

Параметры осцилляторов были подобраны таким образом, чтобы получить полное совпадение расчетных кривых с экспериментальными (рис. 10). Частотные зависимости  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  для обеих поляризаций представлены на рис. 11. Мнимая и действительная части диэлектрической постоянной получены на основе параметров фононов, приведенных в табл. 2. Спектры отражения  $TiGaS_2$  при 300 К в области  $50-500 \text{ см}^{-1}$  в поляризациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  содержат семь пиков различной интенсивности (табл. 2). Обращает на себя внимание необычная структура пиков отражения в области  $300-380 \text{ см}^{-1}$  (полосы 2, 3, 3', 3''). В других кристаллах, содержащих фрагменты Ga-S, например  $CdGa_2S_4$ ,



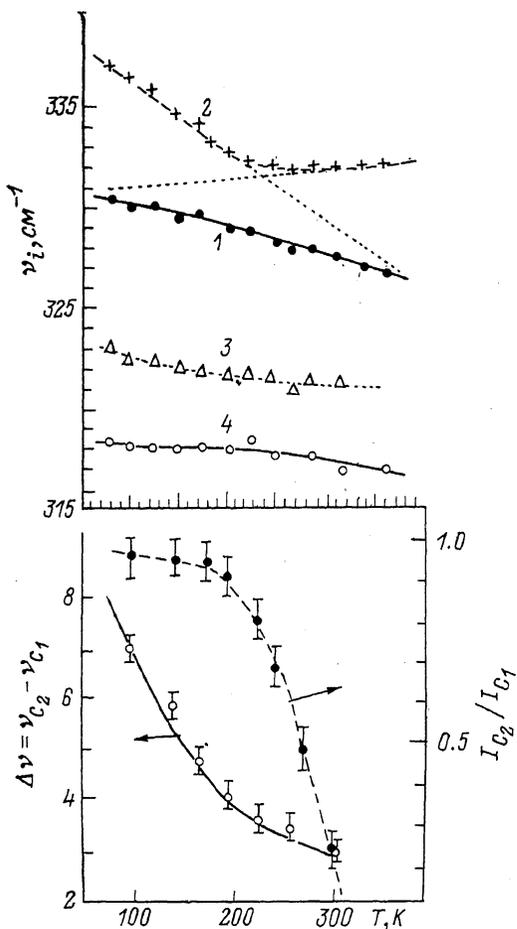


Рис. 9. Изменение частот колебательных мод  $C_1$  (1),  $C_2$  (2),  $C_3$  (3),  $C_4$  (4) рамановского рассеяния кристаллов  $\text{TiGaS}_2$  в геометрии  $x(xz)y$ , разности частот  $\Delta\nu$  колебательных мод  $C_2$ ,  $C_1$  и отношения интенсивностей  $I_{C_2}/I_{C_1}$  от температуры.

Поляризация: штриховая кривая —  $E \perp c$ ,  $E \parallel a$ ; сплошная —  $E \perp c$ ,  $E \parallel b$ .

(цепочки), то расщепление наблюдается у внутрислоевых (внутрицепочечных) мод. Связь между слоями значительно слабее, чем внутри слоя. Чаще межслоевое взаимодействие Ван-дер-Ваальсово.

Представив, что примитивная ячейка содержит два пакета или две молекулы  $\text{Ga}_2\text{S}_4$ , нормальными модами  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  можно считать такие линейные комбинации симметризованных смещений, при которых атомы смещаются в направлении химических связей либо перпендикулярно им. При таком рассмотрении высокочастотные моды  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  можно представить как внутренние валентные и деформационные колебания молекулы  $\text{Ga}_2\text{S}_4$ . Валентные и деформационные моды  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  и  $B_{2u}-B_{3u}$  образуют давидовские дублеты. Низкочастотные моды при этом представляют собой относительное движение двух различно

ориентированных молекул  $\text{Ga}_2\text{S}_4$  (межпакетные моды). В кристаллах  $\text{TiGaS}_2$  продольно-поперечное расщепление не очень мало.

В слоистых кристаллах  $\text{TiGaS}_2$ , как уже отмечалось выше, можно выделить колебания, которые соответствуют давидовским мультиплетам, так как эти колебания — симметричные и асимметричные комбинации смещений одних и тех же атомов относительно характерных элементов симметрии. Их легко отыскать в спектрах этих кристаллов, так как они группируются в тесные мультиплеты. Во многих других кристаллах, у которых расщепление велико, компоненты мультиплетов расставлены по частоте далеко и могут быть перепутаны с другими внутримолекулярными колебаниями. В кристаллах  $\text{TiGaS}_2$  давидовское расщепление незначительно (табл. 1). К давидовским мультиплетам, активным в ИК спектрах, мы относим полосы 2 и 3, слабые пики 3' и 3'' — это компоненты, активные в рамановском рассеянии и обнаруживаемые в ИК спектрах как остаточные линии. В рамановском рассеянии эти линии (316, 322, 329 и 336  $\text{cm}^{-1}$ ) также лучше разрешаются при 77 К. Как видно, эти линии близки по частоте к ИК партнерам — 308, 315, 328, 346  $\text{cm}^{-1}$  (полосы 3'', 3', 3 и 2 соответственно).

В кристаллах  $\text{TiInS}_2$  в этой области частот при комнатной температуре обнаруживаются два пика отражения, которые при 77 К расщепляются на мультиплеты — пять пиков [10], весьма похожих по виду на спектры  $\text{TiGaS}_2$ . Эта особенность объясняется в [10] наличием фазового перехода при температу-

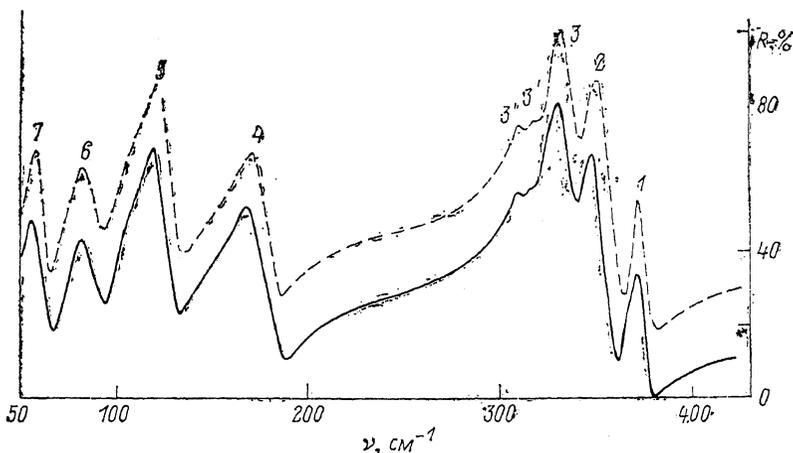


Рис. 10. Спектры отражения кристаллов  $\text{TI GaS}_2$ .

1—7 — номера полос (см. табл. 3).

рах 170—200 К. В кристаллах  $\text{TI GaS}_2$ , как видно из рис. 2, в этой же области обнаружены те же пять пиков — 1—3, 3' и 3''.

В низкочастотной области спектры отражения содержат также достаточно интенсивные пики 4 и 5. Полоса 4 по частоте (181—184  $\text{см}^{-1}$ ) вполне удовлетворительно согласуется с раман-активными модами (188  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса 5 [131 ( $LO$ ) и 120  $\text{см}^{-1}$  ( $TO$ ) в поляризации  $E \parallel a$  и 131  $\text{см}^{-1}$  ( $LO$ ), 118  $\text{см}^{-1}$  ( $TO$ ) в поляризации  $E \perp b$ ] довольно близка по частоте модам 115, 124, 128  $\text{см}^{-1}$ , активным в рамановском рассеянии, которые также отнесены к давидовским мультиплетам. В области частот 50—100  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектрах обнаруживаются колебательные моды 84.5, 62.5 и 58  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2), которые коррелируют с рамановскими частотами 60, 72, 78  $\text{см}^{-1}$ . Одновременно с этим в раман-спектрах в области  $\nu < 50 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются еще четыре моды — 24, 30, 44 и 47  $\text{см}^{-1}$ . В слоистых кристаллах в качестве самых низкочастотных фононных мод выделяются колебания «жестких» слоев относительно друг друга. Например, в  $\text{As}_2\text{S}_3$  два из трех активных в КР колебаний такого типа имеют частоты 25 и 36  $\text{см}^{-1}$ , а внутрислоевые колебания (27 активных в КРС и 27 в ИК) разрешены в интервале 60—400  $\text{см}^{-1}$  (пр. гр.  $C_{2h}^5$ ). В кристаллах  $\text{TI GaS}_2$  моды 24, 30, 44 и 47  $\text{см}^{-1}$  относятся к «жесткослоевым» колебаниям. Согласно теоретико-групповому анализу, в кристаллах  $\text{TI GaS}_2$  жесткослоевых колебаний три, два из них симметрии  $B_g$  и одна —  $A_g$ . Следовательно, учитывая интенсивность полос колебаний рамановского рассеяния можно считать моду 31  $\text{см}^{-1}$  (300 К) жесткослоевым колебанием симметрии  $A_g$ , а моды 25 и 46  $\text{см}^{-1}$  (300 К) — жесткослоевым колебанием симметрии  $B_g$ . При понижении температуры до 77 К полоса 46  $\text{см}^{-1}$  расщепляется на две — 44 и 47  $\text{см}^{-1}$  из-за межслоевого взаимодействия. Исходя из расчетов результатов ИК отражения, мы определили эффективные заряды, характеризующие диэлектрические свойства  $\text{TI GaS}_2$ . Эффективные заряды двойных полупроводниковых материалов определяются из следующих соотношений:

$$4\pi^2 c^2 \sum_{j=1}^N (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2) = \frac{4\pi e^2 N}{V} \left[ \frac{(Z_a e^*)^2 n_a}{m_a} + \frac{(Z_b e^*)^2 n_b}{m_b} + \frac{(Z_c e^*)^2 n_c}{m_c} \right], \quad (1)$$

и

$$n_a Z_a e + n_b Z_b e - n_c Z_c e = 0, \quad (2)$$

где условие (1) связывает между собой  $\nu_{LO}$  и  $\nu_{TO}$  с диэлектрическими характеристиками, выражение (2) — условие электронейтральности,  $c$  — скорость

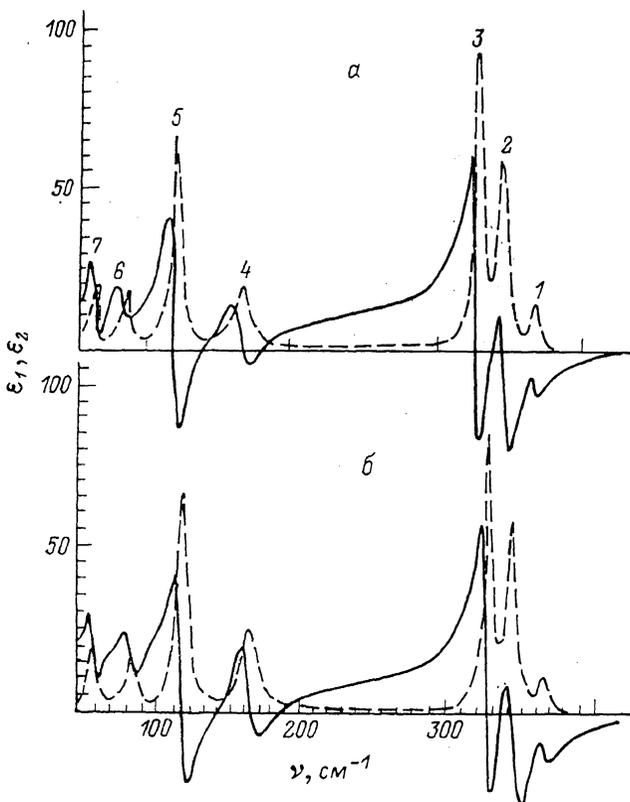


Рис. 11. Действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической постоянной кристаллов  $\text{TlGaS}_2$ . Поляризация: а —  $E \perp c$ ,  $E \parallel a$ ; б —  $E \perp c$ ,  $E \parallel b$ . 1–7 — номера полос (см. табл. 3).

света,  $e$  — заряд электрона,  $V$  — объем элементарной ячейки,  $N$  — число атомов в элементарной ячейке,  $n_a$ ,  $n_b$  и  $n_c$  — стехиометрические коэффициенты,  $m_a$ ,  $m_b$ ,  $m_c$  — атомные массы элементов полупроводникового кристалла. В тройных соединениях величины из этих двух уравнений не могут быть определены однозначно из-за отсутствия третьего условия. Эффективные заряды в трехкомпонентных кристаллах определяются с использованием третьего условия, дополнительно полученного из каких-либо предложений [11]. В работе [12, 13] использовано соотношение

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{x^2 + \bar{x}},$$

где  $x = e_s^*/Z_{\text{эфф}}e$  — дополнительное условие, справедливое для многих бинарных и тройных полупроводниковых материалов. В работе [11] эффективные заряды определены из условий (1) и (2), при заданных переменных величинах  $Z_a e^*$  (изменяется линейно), рассчитываются  $Z_b e^*$  и  $Z_c e^*$ . Результаты представляют собой три прямые линии, пересечение которых дает искомую величину  $Z_a e^*$ . Эти два подхода дают достаточно близкие результаты. Для кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  расчетные значения  $(e_s^*/Z_{\text{эфф}})e$  укладываются в зависимость  $\epsilon_\infty - 1$ , наблюдаемую у большинства трехкомпонентных материалов. Одновременно с этим мы использовали понятие относительного заряда, т. е. эффективный заряд, поделенный на коэффициент  $Z_0$ . Величина  $Z_0$  введена в [11–13] и характерна для шпинелей и многих тройных материалов. Величина заряда (коэффициента)  $Z_0$  равна 2,3 для А- и В-атомов и  $Z_0 = 2$  для С-атомов. Величины полученных

Т а б л и ц а 4  
 Параметры эффективных зарядов в кристаллах  $\text{TlGaS}_2$

Поляризация	$\frac{e^*}{Z_{\text{эфф}}e} = \chi$ $\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{2.0}{x + x^2}$	$\frac{e_s^*}{Z_e} = \frac{3\sqrt{\epsilon_{\infty}}}{\epsilon_{\infty} + 2}$	$\frac{Z}{Z_{\text{эфф}}}$	$\frac{e_b^*}{Z_e}$
$E \parallel a$ $E \perp c$	0.17	0.87	S ~ 0.098 Ga ~ 0.61 Tl ~ 0.44	-2.7
$E \perp c$ $E \parallel b$	0.185	0.92	S ~ 0.10 Ga ~ 0.7 Tl ~ 0.52	-2.45

эффективных зарядов представлены в табл. 4, из которой видно, что эффективные заряды  $e_s^*/Z_{\text{эфф}}e$  и  $e_s^*/Ze$  в поляризации  $E \parallel b$  больше, чем в поляризации  $E \parallel a$ . Относительный заряд для ионов металла Ga, Tl и S в поляризации  $E \parallel b$  больше, чем в поляризации  $E \parallel a$ . Борновский эффективный заряд имеет обратную зависимость. Электрическое поле световой волны в поляризации  $E \parallel b$  поляризует как анионы, так и катионы в большей степени, чем в поляризации  $E \parallel a$ . Следовательно, вклад ионов Tl, Ga и S в последнем случае в диэлектрическую постоянную меньше, чем при ориентации светового поля параллельно оси b. Из трех видов зарядов в обеих поляризациях наименьшим эффективным зарядом обладают ионы серы, наибольшим — ионы галлия. Все это свидетельствует о сильной анизотропии химической связи и сильном ионном характере химической связи в этих материалах, ориентированных не только вдоль оси c, но и вдоль осей a и b. Полученное значение эффективного заряда  $e_s^*/Ze$  для  $\text{TlGaS}_2$  (0.87, табл. 3) совпадает со значением эффективного заряда для кристаллов GaS, равным 0.877 [14].

Поляризационные зависимости колебательных мод кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и характер химической связи в этих материалах близки к зависимостям, наблюдаемым в кристаллах  $\text{JnS}$  и  $\text{GaS}$ , которые описываются симметрией  $D_{2d}^{12}$ .

Список литературы

- [1] Muller D., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. V. 432. N 5. P. 258—262.
- [2] Henkel W., Hocheimer H. D., Carlona C., Werner A., Ves S., Schbiring H. G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 6. P. 3211—3224.
- [3] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. и др. // Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. В. 11. С. 517—520.
- [4] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 12. С. 3583—3589.
- [5] Дурнев Ю. И., Кульбужев Б. С., Торгашев В. И., Юзин Ю. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. В. 7. С. 1300—1306.
- [6] Nakashima S., Hangey M., Mitsuihi A. // Vibr. Spect. a. Struct. 1985. V. 14. P. 305—311.
- [7] Сусликов Л. М., Герасименко В. С., Сливка В. Ю. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. В. 4. С. 789—795.
- [8] Neumann H., Sobotta H., Syrбу N. N., Radautsan S. Y., Riede V. // Cryst. Res. Techn. 1984. V. 19. N 5. P. 709—714.
- [9] Riede V., Neumann H., Nguen Hoang Huan, Sobotta H., Levy F. // Physica. 1980. V. 100. N 6. P. 355—363.
- [10] Nurov Sh., Burlakov V. M., Vinogradov E. A., Gasenly N. M., Dzhavadov B. M. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 137. N 21. P. 21—32.
- [11] Lutz H. D., Waschebach G., Kliche G., Haeuseler H. // J. Sol. St. Chem. 1983. V. 48. P. 196—208.
- [12] Wakaki Moriaki // Japan. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 11. P. 1471—1474.
- [13] Wakamura K., Ogawe T., Arai T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 19-3. P. 249—254.
- [14] Takarabe K., Wakamura K., Ogowe T. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 2. P. 686—693.