

## ДАВЫДОВСКИЕ МУЛЬТИПЛЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ИОННЫЕ ЗАРЯДЫ В КРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$ , $TlGaSe_2$

Н. Н. Сырбу, Х. Нойманн, Х. Соботта, В. Риеде

Кишиневский политехнический институт им. С. Лазо,  
277012, Кишинев, Молдова  
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 8.06.1992)

Исследованы спектры рамановского рассеяния ч ИК отражения кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  в актуальных поляризациях. Рассчитаны контуры однофононных спектров отражения и определены параметры фононов, эффективные ионные заряды анионов и катионов, заряд Борна и диэлектрические постоянные. Определены давидовские мультиплеты и построены схемы расщепления внутренних и внешних колебательных уровней в кристаллах  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ .

К настоящему времени выполнен ряд работ по исследованию колебательных спектров в кристаллах  $TlInS_2$ ,  $TlGaS_2$  и  $TlGaSe_2$ . Рамановские спектры исследованы при разных температурах: 300, 110, 77 и 4.2 К [1-6]. Высказано предположение, что существуют разные типы кристаллов [2-4]. Исследования рамановского рассеяния при различных давлениях [5] и температурах 300 и 110 К, выполненные в неполяризованном свете, не подтвердили наличие разных типов кристаллов (наличие политипов). Ориентационные исследования рамановского рассеяния, выполненные авторами [3, 4, 6], выявили значительно меньшее число колебательных мод, чем ожидалось из теоретико-групповых расчетов. Исследование ИК спектров отражения [7, 8] также выявило всего 6 пиков в  $TlInS_2$  и 5 пиков в  $TlGaSe_2$ , что также не соответствует ожидаемому количеству колебательных мод. Это несоответствие не удалось разрешить и при низких температурах (77 К), так как при понижении температуры в кристаллах происходят фазовые переходы (в  $TlInS_2$  при  $T=216$  и 204 К в  $TlGaSe_2$  при  $T=107$  и 119 К) [9-11]. Таким образом, к настоящему времени нет полного и однозначного представления о колебательных модах в этих кристаллах, не выяснены давидовские мультиплеты — пары, которые должны обнаруживаться в рамановских и ИК спектрах. Исследования характера химической связи и степени ионности в этих материалах нам не известны.

В данной работе рассматриваются результаты исследований рамановского рассеяния кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  в актуальных геометриях при 300 и 77 К и ИК отражения при 300 К в области  $4000-50 \text{ см}^{-1}$  в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ .

На основании дисперсионных соотношений проверены расчеты контуров отражения и определены основные параметры фононов. Рассчитаны эффективные заряды Сиггети, динамический эффективный заряд Борна, относительные ионные заряды анионов и катионов.

Использование одних и тех же образцов в рамановском рассеянии и ИК отражении позволило с большей надежностью определить пары давидовских мультиплетов.

# 1. Эффективные ионные заряды в некубических кристаллах

Первые исследования анизотропии оптических электронных и колебательных свойств твердых тел показали, что характер химической связи в кристаллах ощутимо различается по различным направлениям кристаллической решетки. Появление туннельной спектроскопии позволило непосредственно экспериментально наблюдать плотности электронного облака по различным направлениям осей кристалла. Электронное облако кристалла взаимодействует со световой волной и по-разному поляризуется. Исследования ИК спектров позволяют определить параметры полярных колебательных мод и в пределах определенных допущений рассчитать ионные заряды. ИК активные колебательные моды несут информацию о поляризуемости в кристалле. Имеется возможность экспериментально проводить измерения при различных ориентациях поляризации световой волны и осей кристалла, что предоставляет информацию об анизотропии поляризуемости электронного облака по разным направлениям кристалла. Именно анизотропия электронного облака (или ее отсутствие) и ответственна за характер химической связи в твердом теле. Химическая связь в свою очередь описывается степенью ионности атомов в кристалле. В бинарных соединениях эффективные ионные заряды рассчитываются при наличии данных о частотах и других параметрах ИК активных колебательных мод  $LO$  и  $TO$ . При определении ионных зарядов в тройных соединениях возникают определенные трудности. Для расчетов эффективных зарядов используются уравнения, связывающие диэлектрические параметры с эффективными зарядами, и условие электронейтральности, т. е. два уравнения, в которых содержатся три неизвестных заряда. Для решения этих уравнений требуются дополнительные предположения, которые должны быть определены из каких-либо общих соображений. Традиционно для характеристики особенностей химической связи в кристаллах были введены различные эффективные заряды — статический, динамический, поперечный. Поперечный эффективный заряд  $e_i^*$  непосредственно связан с  $LO$ — $TO$ -расщеплением и параметрами кристаллов. Для кубических кристаллов с несколькими осцилляторами эффективный заряд  $e_i^*$  связан с  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$  соотношением

$$e_i^*/(\epsilon_\infty \epsilon_\mu V) = \sum_{j=1}^n (\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2),$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная;  $\epsilon_\nu$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $\mu$  — приведенная масса ионной пары;  $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$ ;  $m_A$ ,  $m_B$  — массы ионов  $A$  и  $B$ ,  $V$  — объем, занимаемый химической формульной единицей,  $\omega_{LO}$ ,  $\omega_{TO}$  — частоты продольных и поперечных оптических мод.

Эффективный заряд Сиггети  $e_s^*$  связан с поперечным эффективным зарядом соотношением

$$e_s^* = 3e_i^*/(\epsilon_\infty + 2).$$

Одновременно вводится эффективный заряд  $Ze$ :

$$Ze = e_s^* (\epsilon_\infty + 2)/3\sqrt{\epsilon_\infty},$$

где  $e$  — элементарный заряд;  $Ze$  не зависит от диэлектрической постоянной и используется для измерения степени ионности атомов (ионов) в твердом теле [12–14]. В кристаллах анизотропия химической связи тесно увязывается с анизотропией оптических колебательных свойств. Следовательно, целесообразно рассматривать  $Ze$  для актуальной ориентации электрического вектора световой волны относительно осей кристалла. Для материалов, состоящих из атомов (ионов) 2 сортов  $A$  и  $B$  ( $A$  — катион,  $B$  — анион), эффективные ионные заряды

определяются из приведенных выше соотношений и условия электронейтральности. Для трехкомпонентных материалов (компоненты  $A, B, C$ ) эффективные заряды связаны с параметрами колебательных мод и кристалла уравнением

$$4\pi^2 c^2 \sum_{j=1}^n (v_{LOj}^2 - v_{TOj}^2) = \frac{4\pi N}{V} \left[ \frac{(Z_{Ae})^2 n_A}{m_A} + \frac{(Z_{Be})^2 n_B}{m_B} + \frac{(Z_{Ce})^2 n_C}{m_C} \right]$$

и условием электронейтральности  $n_A Z_{Ae} + n_B Z_{Be} + n_C Z_{Ce} = 0$ , где  $c$  — скорость света;  $V$  — объем элементарной ячейки;  $N$  — число атомов в элементарной ячейке;  $n_A, n_B, n_C$  — стехиометрические коэффициенты;  $m_A, m_B, m_C$  — атомные массы элементов;  $Z_{Ae}, Z_{Be}, Z_{Ce}$  — соответственно эффективные заряды ионов  $A, B$  и  $C$  трехкомпонентного материала. В этих двух уравнениях, как уже отмечалось, содержатся три неизвестных заряда. Для решения такой системы из самых общих соображений авторами [13, 14] предложено использовать эмпирическое условие

$$(X^2 + X)(\epsilon_\infty - 1) = 2,$$

где  $X = e_e^2 / Z_{eff} e$ . Это эмпирическое соотношение справедливо для многих бинарных и тройных кристаллов [13, 14],  $Z_{eff}$  — эффективный заряд, получаемый с помощью этого соотношения.

Учитывая, что в трехкомпонентных материалах, так же как и в бинарных кристаллах, электронное облако не сферично, т. е. электроны имеют различное время пребывания у остовов  $A$ -,  $B$ - и  $C$ -ионов, расчетные значения эффективных ионных зарядов нормируются. Величина полученных эффективных зарядов для  $A$ - и  $B$ -атомов (ионов) делится на коэффициент 2.3, а  $C$ -атомов (ионов) — на коэффициент 2.0 [13, 14]. Все приведенные выше суждения справедливы для изотропных (некубических) кристаллов.

В данной работе мы используем вышеприведенные уравнения для анизотропных кристаллов. Считаем, что рассматриваемые три уравнения справедливы для каждой ориентации поляризации световой волны вдоль главных осей кристалла. В последнем случае нет необходимости рассматривать исследуемый кристалл как кубическую структуру со слабым искажением. Предложенная концепция выполняется для большинства оптических явлений практически во всех изученных к настоящему времени кристаллах. При рассмотрении электронных переходов для кристаллов с моноклинной, гексагональной или тетрагональной структурами используются соотношения, полученные для кубических кристаллов. При этом для некубических материалов процессы рассматриваются при определенных ориентациях вектора поляризации световой волны относительно осей кристалла. Подобный подход справедлив и для явлений, описывающих колебательные свойства материалов. Переход от кубической структуры к некубической накладывает следующее условие — требуется учитывать правила отбора для соответствующих пространственных групп симметрии кристалла.

## 2. Соединение $TlInS_2$

Согласно кристаллографическим данным, соединение  $TlInS_2$  описывается пространственной группой  $C_{2h}^5 - C2/c$ . В элементарной ячейке содержится 16 формульных единиц  $TlInS_2$ , в примитивной ячейке  $Z = 8$  [15]. В кристаллах  $TlInS_2$  атомы металла базируются по позициям Уайкофа  $4(a), 0, 0, 1/4(Tl)$  и  $4(b), 0, 1/2, 1/4(In)$ , координированы в тетрагональных антипризмах  $[TlS_8]$  в тетраэдрах  $[InS_4]$  соответственно.

Основной мотив структуры формирует тетраэдрические полиэдры  $[In_4S_{10}]$ , состоящие из 4 тетраэдров  $[InS_4]$ , соединенных атомами  $S$  по вершинам октаэдра. Эти тетраэдрические полиэдры сочленены общими вершинами на атомах по 4,

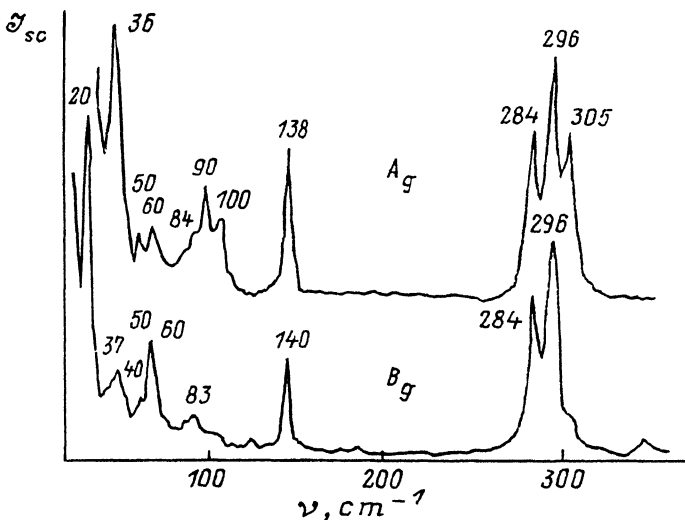


Рис. 1. Рамановское рассеяние TlInS<sub>2</sub> при 300 К.

располагаются слоями, перпендикулярно оси с с разворотом на 90° относительно друг друга. Между анионными слоями полиэдров располагаются атомы Tl, будучи координированными тетрагональными призмами из атомов S [TlS<sub>6</sub>]. Анионные слои атомов S сдвинуты друг относительно друга на 1/8 (a + b), что не допускает общую тетрагональную симметрию кристалла. Кристаллы обладают плоскостью спайности по (001).

Для такой структуры в центре зоны Бриллюэна должны проявиться следующие колебательные моды (табл. 1):

$$\Gamma = (A_u + 2B_u)_{ac} + 23A_g + 25B_g + 22A_u + 23B_u.$$

В рамановском рассеянии должны обнаруживаться фононы симметрии A<sub>g</sub> и B<sub>g</sub>, а в ИК отражении — колебательные моды A<sub>u</sub> и B<sub>u</sub> в поляризациях E || b и E ⊥ b соответственно.

Тензоры рассеяния следующие:

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

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния кристаллов TlInS<sub>2</sub> при 300 К в геометриях zz и yz. Наиболее интенсивными модами являются 36, 138, 305, 296 и 284 см<sup>-1</sup> симметрии A<sub>g</sub> и 296, 284,

Таблица 1

Теоретико-групповой анализ колебательного спектра в кристаллах TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> и TlGaSe<sub>2</sub>

C <sub>2h</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> <sup>2</sup> Tl	C <sub>1</sub> <sup>2</sup> Ga	C <sub>2</sub> <sup>3</sup> Se	C <sub>1</sub> <sup>3</sup> Se	N	T	R
A <sub>g</sub>	3A	A	6	6	2	9	23A <sub>g</sub>		z
B <sub>g</sub>	3A	2B	6	6	4	9	25B <sub>g</sub>		x, y
A <sub>u</sub>	3A	A	6	6	2	9	23A <sub>u</sub>	z	
B <sub>u</sub>	3A	2B	6	6	4	9	25B <sub>u</sub>	x, y	

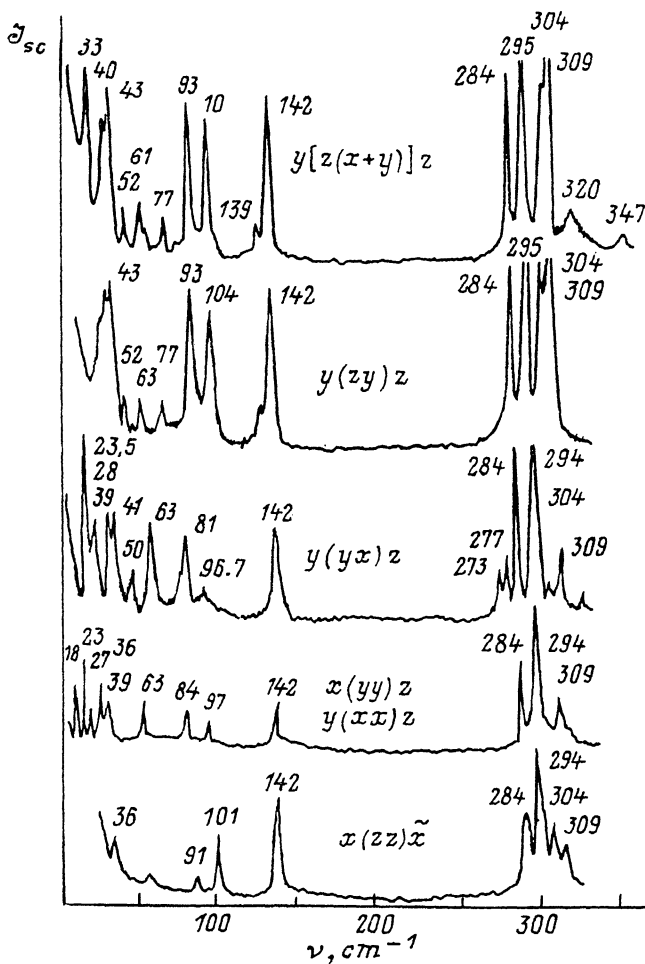


Рис. 2. Рамановское рассеяние TIInS<sub>2</sub> при 77 К.

$26 \text{ cm}^{-1}$  симметрии  $B_g$ . Эти колебательные моды, обнаруженные нами, удовлетворительно согласуются с результатами [2, 5, 6]. Как видно, числа наблюдаемых колебательных мод ( $\sim 10$ ) и ожидаемых ( $\sim 23$ ) из расчетов по теории групп различаются в 2 раза, так же как и в [6]. Мы предполагаем, что это различие обусловлено слабой интенсивностью (малой силой осциллятора) и вырождением ряда линий. При понижении температуры до 77 К происходит трансформация спектров рамановского рассеяния. На рис. 2 представлены спектры рамановского рассеяния в различных актуальных геометриях для кристаллов TIInS<sub>2</sub> в предположении, что кристалл при 77 К можно рассматривать в пространственной группе  $D_{2h}$ , как это предложено в [6]. Действительно, в кристаллах TIInS<sub>2</sub> при понижении температуры наблюдаются фазовые переходы ( $T = 216$  и  $204 \text{ K}$ ). Из полученных спектров рамановского рассеяния наглядно видно, что при 77 К они различаются для разных геометрий рассеяния.

На рис. 3 представлены спектры отражения кристаллов TIInS<sub>2</sub> в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  в области  $50\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ .

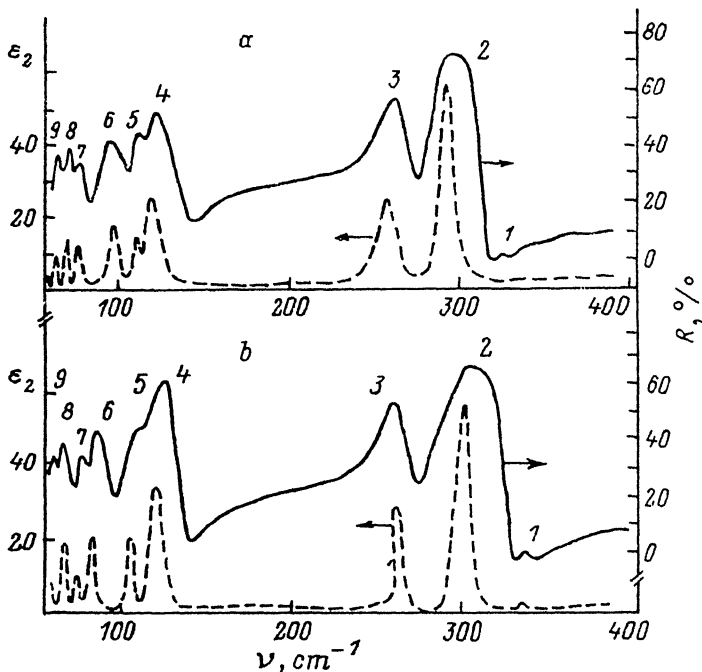


Рис. 3. Спектры отражения  $R$  и мнимой части диэлектрической постоянной  $\epsilon_2$  кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Поляризация:  $a - E \parallel c$ ,  $b - E \perp c$ .

Для определения параметров ИК активных колебательных мод  $LO$  и  $TO$  рассчитывались контуры спектров отражения на основе дисперсионных соотношений:

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

где  $\epsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная;  $\omega_{LOj}$ ,  $\omega_{TOj}$  — продольная и поперечная частоты фононов;  $\Gamma_j$  — параметр затухания  $j$ -осциллятора,  $n$  — количество осцилляторов:

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2; \quad n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}; \quad \epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n 4\pi f_j;$$

$f_j$  — сила осциллятора,

$$f_j = \frac{\epsilon_{\infty}}{4\pi} \left( \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}} - 1 \right).$$

Диэлектрическая постоянная  $\epsilon_{\infty}$  в высокочастотной области определяется из соотношения

$$\epsilon_{\infty} = \left[ \left( \sqrt{\frac{R}{2-R}} + 1 \right) / \left( \sqrt{\frac{R}{2-R}} - 1 \right) \right]^2,$$

где  $R$  — коэффициент отражения при  $\nu = 4000 \text{ см}^{-1}$  для соответствующих поляризаций световой волны.

Параметры ИК активных фононов в кристаллах  $\text{TlInS}_2$ 

Поляризация	№ моды	$\nu_{TOj}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{LOj}$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma_j$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$	$\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$	$\sum_{j=1}^N (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2)$	$\prod_{j=1}^N \left( \frac{\nu_{LOj}^2}{\nu_{TOj}^2} \right)$
E    c ( $A_u$ )	2	304	334	7	6.3	0.79	$\epsilon_\infty = 3.65$ $\epsilon_0 = 7.38$ $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 2.02$	4.92	2.03
	3	269	282	10	3.0	0.38			
	4	128	142	13	6.98	0.88			
	5	112	115	6	1.46	0.18			
	6	98	103	4	2.81	0.35			
	7	79	81	3	1.37	0.17			
	8	63	70	14	6.3	0.8			
	9	57	59	2	1.92	0.24			
	E ⊥ c ( $B_u$ )	2	300	338	7	6.65			
3		269	285	10	3.71	0.47			
4		125	147	9	13.0	1.63			
5		116	118	4	1.05	0.13			
6		98	103	12.0	3.17	0.40			
7		68	70	4.5	5.84	0.73			
8		61	63	8.0	4.10	0.51			
9		56	58	6	2.20	0.28			

Отношение  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$  проверялось по произведению Лидена—Сакса—Теллера:

$$\prod_{j=1}^n (\nu_{LOj}^2/\nu_{TOj}^2) = \epsilon_0/\epsilon_\infty.$$

Результаты расчета контуров отражения приведены в табл. 2. Как видно, в поляризациях E || c и E ⊥ c обнаруживается 9 колебательных мод. Ожидаемое количество мод и экспериментально полученное — различаются. Это обусловлено тем, что некоторые колебательные моды имеют малую силу осциллятора и экспериментально не наблюдаются. В поляризации E ⊥ c спектры отражения  $\text{TlInS}_2$  при 300 К исследованы в [5, 7] и обнаружены главные, наиболее интенсивные колебательные моды. В области частот 400—200 см<sup>-1</sup> наши данные полностью совпадают с результатами [5, 7]. В области меньших частот нами выявлены дополнительные слабые колебательные моды в поляризации E ⊥ c (моды 5, 7 и 9). Таким образом, в поляризации E ⊥ c с наиболее интенсивными являются моды 2, 3, 4, 6 и 8, которые вносят основной вклад в диэлектрическую проницаемость. В поляризации E || c обнаружены 9 колебательных мод симметрии  $A_u$ , наиболее интенсивными из которых являются моды 2, 3, 4 и 5. Эти колебательные моды вносят основной вклад в диэлектрическую постоянную. Высококачественная диэлектрическая постоянная  $\epsilon_\infty$  в поляризации E || c равна 3.65, а в поляризации E ⊥ c — 3.35. Значения статической диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty$  также различаются для двух поляризаций. Произведение квадрата отношения частот для двух поляризаций удовлетворительно согласуется с отношением  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$ .

При измерении рамановского рассеяния для анионной группы  $\text{In}_4\text{S}_{10}$  в растворах были обнаружены внутренние колебательные моды с частотами 324, 317 и 289 см<sup>-1</sup> [16]. Следовательно, имеется возможность проследить за изменением частот внутренних колебательных мод в результате воздействия кристаллического поля и давидовского взаимодействия.

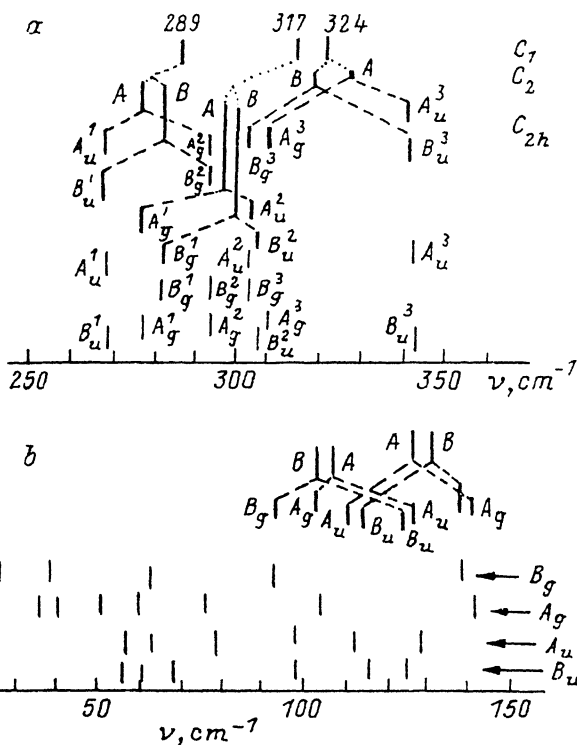


Рис. 4. Схема расщепления внутренних (а) и внешних (б) колебательных уровней в кристаллах  $TlInS_2$  кристаллическим полем и давидовским взаимодействием.

При выборе давидовских пар возможно по крайней мере два варианта. Пары могут быть  $A_g^1-A_u^1$ ,  $B_g^2-B_u^1$  и т. д. или  $A_g^1-A_u^2$ ,  $A_g^2-A_u^1$  и т. д. (рис. 4). При первом варианте давидовских пар требуются дополнительные соображения, которые аргументировали бы различную величину расщепления колебательных мод  $A_u-A_g$  и  $B_u-B_g$  для внутренних колебательных мод 289, 317 и  $324\text{ см}^{-1}$ . Во втором варианте величина расщепления частот колебаний примерно одинакова. Схема уровней показывает, что они при расщеплении перекрываются. Одинаковая величина расщепления термов  $A_g-A_u$  и  $B_g-B_u$  для всех внутренних колебаний (289, 317 и  $324\text{ см}^{-1}$ ) — более правдоподобная модель. Кристаллографические данные косвенно подтверждают это отсутствием каких-либо различий тетраэдров  $[In-S]$ , формирующих решетку.

В низкочастотной области ( $100-150\text{ см}^{-1}$ ) также выделены давидовские пары (рис. 4). При этом учитывалось предположение о примерно равных величинах расщепления состояний  $A_g-A_u$  ( $B_g-B_u$ ) для всех колебательных мод кристалла  $TlInS_2$ .

Согласно кристаллографическим данным, структура  $TlGaSe_2$  описывается пространственной группой  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ). В примитивной ячейке содержится 8 формульных единиц  $TlGaSe_2$ . Основной мотив структуры также формирует тетраэдрические полиэдры  $Ga_4Se_{10}$ , состоящие из 4 тетраэдров  $GaSe_4$ , сочлененных общими атомами селена по вершинам октаэдра [15]. Эти тетраэдрические полиэдры, будучи соединенными общими вершинами на атомах селена по 4, располагаются слоями, перпендикулярными оси  $c$ . Слои развернуты друг относительно друга на  $90^\circ$ . Ребра полиэдров, лежащие в плоскости  $xy$  ячейки, располагаются по диагонали базисного квадрата. Таким образом, соединение  $TlGaSe_2$  имеет



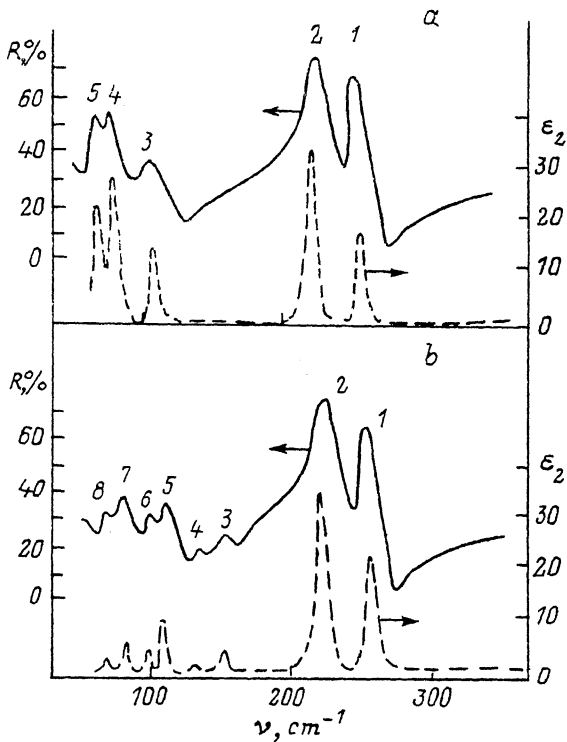


Рис. 5. Спектры отражения  $R$  и мнимой части диэлектрической постоянной  $\epsilon_2$  кристаллов  $\text{TiGaSe}_2$ . Поляризация:  $a - E \perp b$ ,  $b - E \parallel b$ .

моноклинную псевдотетрагональную структуру:  $a_T = a_M \sqrt{2}/2$ ,  $c_T = 4c_M \sin \beta$ ; где  $a_T$ ,  $a_M$ ,  $c_T$ ,  $c_M$  — параметры  $a$  и  $c$  для тетрагональных и моноклинных структур в  $\text{TiGaSe}_2$ ;  $a = b = 10.75$ ,  $c = 15.56$  Å;  $\beta = 100.0^\circ$ . Расстояние  $\text{Ti-Se}$  равно 3.45 Å,

Таблица 3

Параметры ИК активных фононов в кристаллах  $\text{TiGaSe}_2$

Поляризация	№ моды	$\nu_{TO}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{LO}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Gamma$	$f_j \cdot 10^{-2}$	$4\pi f_j$	$\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}, \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$	$\sum_{j=1}^N (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2)$	$\frac{N}{\prod_{j=1}^N} \left( \frac{\nu_{LOj}^2}{\nu_{TOj}^2} \right)$
$E \parallel b (A_u)$	1	251	268	5	12.5	1.57	$\epsilon_\infty = 10.8$ $\epsilon_0 = 26.18$ $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 2.42$	2.53	2.48
	2	227	245	12	14.7	1.84			
	3	163	170	4	1.37	1.2			
	4	138	144	5	11.2	1.3			
	5	113	122	13	38.8	1.85			
	6	106	113	18	8.4	4.87			
	7	87	93	12	12.0	1.05			
	8	72	74	5	0.43	1.3			
$E \perp b (B_u)$	1	257	273	5	11.4	1.44	$\epsilon_\infty = 11.2$ $\epsilon_0 = 23.39$ $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 2.09$	2.24	2.05
	2	229	248	12	15.4	1.93			
	3	109	123	9.2	37.5	4.72			
	4	83	90	11	23.1	2.89			
	5	76	78.0	11	9.6	1.21			

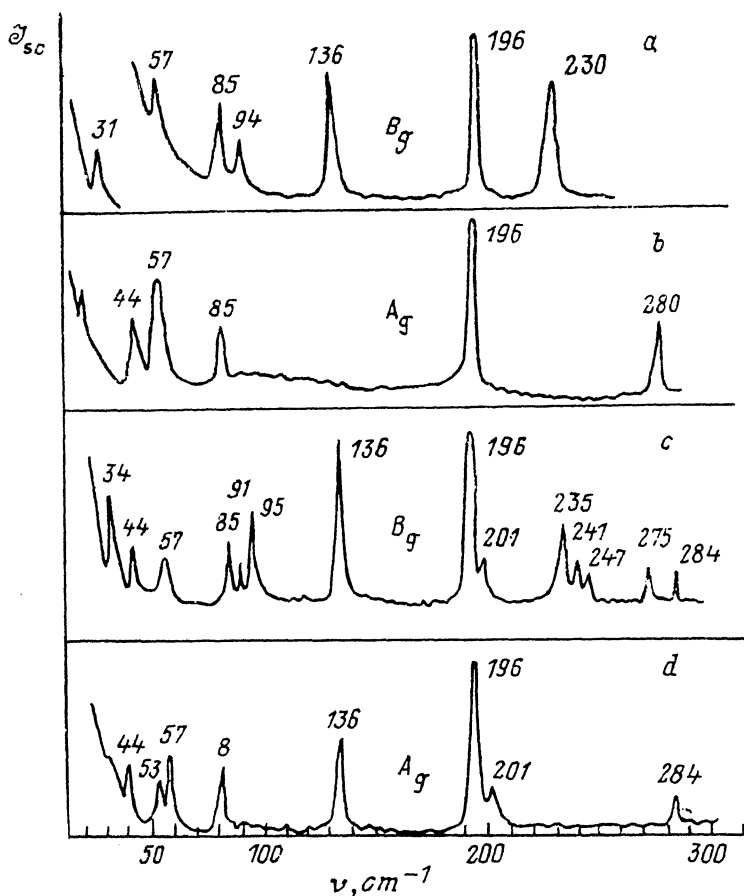


Рис. 6. Рамановское рассеяние кристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  при 300 (a, b) и 77 К (c, d).

$\text{Se—Se} = 3.92 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ti—Ti} = 3.42 \text{ \AA}$ , что соответствует для  $\text{Ti}^1\text{—Se}$  сумме ионных радиусов  $3.38 \text{ \AA}$  [15].

В спектрах отражения кристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  в области однофононных колебательных мод обнаруживаются 5 полос в поляризации  $E \perp B$  и 8 мод в поляризации  $E \parallel B$  (рис. 5). В обеих поляризациях наиболее интенсивными являются моды 1 и 2 (табл. 3). Эти колебательные моды обнаружены в работе [3, 4], в которой вторая полоса как будто расщеплена. В исследованных нами кристаллах эта особенность не обнаруживается. Подобное искажение контура колебательной моды обнаружено нами в кристаллах  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при нарушении стехиометрии. В кристаллах  $\text{TiGaSe}_2$  в области частот  $\nu < 200 \text{ см}^{-1}$  нами обнаружены моды 163,  $138 \text{ см}^{-1}$  (моды 3 и 4), которые замечены в спектрах пропускания в работе [3]. Однако авторы не приписали эти полосы собственным колебательным модам. В области  $\nu < 130 \text{ см}^{-1}$  проявляются также колебательные моды  $TO$  113, 106, 87 и  $72 \text{ см}^{-1}$  в поляризации  $E \parallel b$  и 109, 83 и  $76 \text{ см}^{-1}$  в поляризации  $E \perp b$ . Сопоставляя полученные нами результаты с данными [3], можно отметить, что наиболее интенсивными колебательными модами являются моды 1, 2, 3, 4 и 5 в поляризации  $E \perp b$  и 1, 2, 5 и 7 в поляризации  $E \parallel b$ . Контур спектров отражения обнаруженных полос рассчитаны по дисперсионным соотношениям и определены параметры фононов (табл. 3). Высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty$  в поляризации  $E \parallel b$  равна 10.8, а в поляризации  $E \perp b$  —

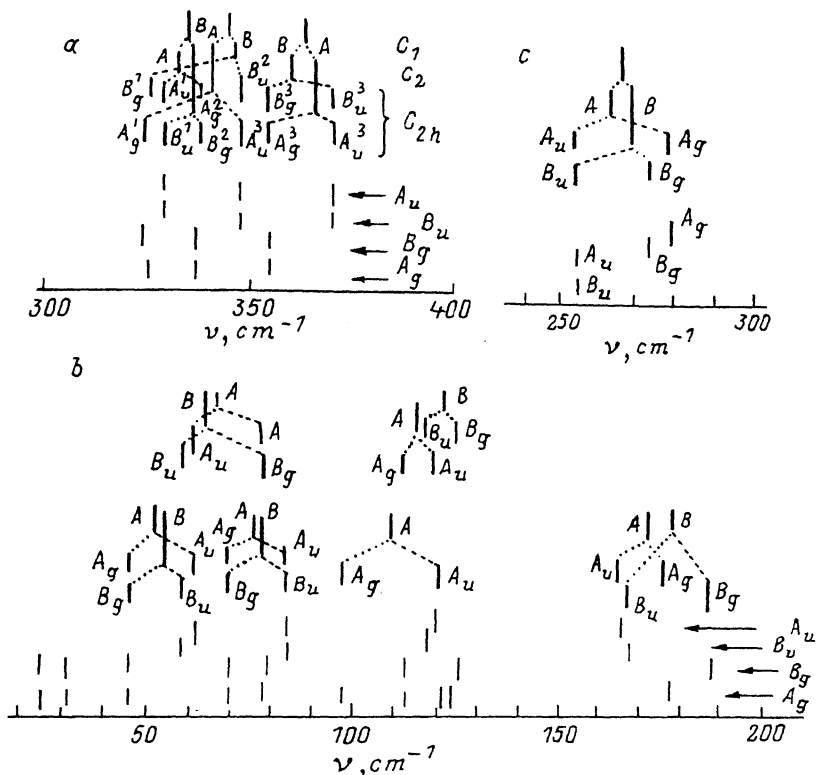


Рис. 7. Схема расщепления внутренних (а), внешних (б) колебательных мод кристаллов TiGaSe<sub>2</sub> и внутренних мод кристаллов TiGaS<sub>2</sub> (с) полем кристалла и давидовским взаимодействием.

11.2. Отношение  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$  удовлетворительно согласуется с произведением отношения квадрата частот продольных и поперечных колебательных мод в обеих поляризациях. При этом количество ожидаемых ( $24A_u$  и  $24B_u$ ) и экспериментально полученных частот не совпадает. Следовательно, экспериментально полученные колебательные моды вносят основной вклад в диэлектрические свойства материала.

Рамановское рассеяние кристаллов TiGaSe<sub>2</sub> при 300 и 77 К представлено на рис. 6 в двух геометриях zz и xz. Видно, что структура колебательных мод зависит от поляризации. Экспериментально обнаружено меньше колебательных мод, чем предсказывается теоретико-групповыми расчетами. Так же как и в кристаллах TlInS<sub>2</sub>, мы предполагаем, что невыявленные моды имеют малую силу осциллятора и экспериментально не обнаруживаются.

На рис. 7, а, б показаны частоты внутренних и внешних колебательных мод в кристаллах TiGaSe<sub>2</sub> для каждой симметрии и давидовские пары. Внутренние колебательные моды (высокочастотные линии) обозначены  $A_g^1, A_g^2, A_g^3$  и т. д. На рис. 7, а представлен вариант компоновки давидовских пар  $A_g^1 - A_u^1 (B_g^1 - B_u^1)$ ,  $A_u^1 - A_g^2 (B_u^1 - B_g^2)$  и  $A_g^3 - A_u^3 (B_g^3 - B_u^3)$ . Возможен и другой вариант, когда парами являются  $A_u^1 - A_g^1$  и  $B_g^1 - B_u^1$  (рис. 7, а). Однако мы считаем, что первый вариант является более вероятным, так как величины расщепления колебательных термов близки для всех групп линий. Во втором варианте расщепление  $A_g^1 - A_u^1$  значительно меньше величины  $A_g^3 - A_u^3$ . Кристаллическая структура в большей степени допускает примерно равные величины расщепления термов. В решетке отсутст-

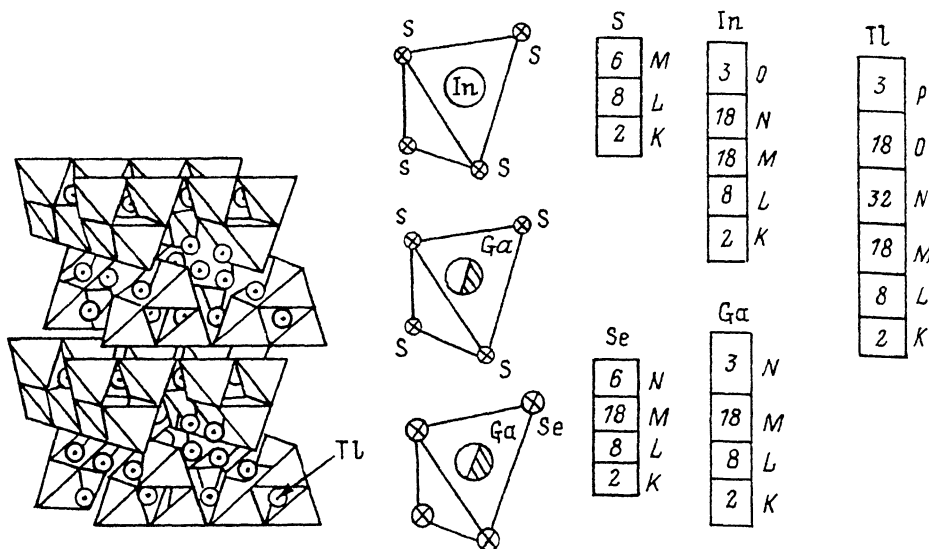


Рис. 8. Тетраэдры  $\text{InS}_4$ ,  $\text{GaS}_4$  и  $\text{GaSe}_4$  и их сочленение с атомами TI, а также схема заполнения электронами орбиталей атомов S, Se, In, Ga и TI.

вуют какие-либо особые тетраэдры с измененными параметрами по отношению ко всем остальным тетраэдрам. В области более низких частот также возможна различная компоновка пар (рис. 7, б). На рис. 7, с представлены высокочастотные внутренние колебательные моды, составляющие давидовские пары  $\text{TlGaS}_2$ . Колебательные спектры ИК отражения и рамановского рассеяния  $\text{TlGaS}_2$  обсуждены в ряде работ [5, 6, 8]. Из сравнения величины расщепления давидовских пар и величины частот колебательных мод в кристаллах  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlInS}_2$  видно, что частоты внутренних колебательных мод при замене атомов Ga на In смещаются в длинноволновую область. Это логично, так как атом In является более тяжелым по сравнению с атомом Ga. Одновременно следует отметить, что изменяется величина расщепления давидовских пар  $B_g^2(A_g^2) - B_u^1(A_u^1)$ , для этих линий она равна 25; для  $B_g^3 - B_u^3 - 40$  в  $\text{TlInS}_2$ , а в  $\text{TlGaS}_2$  для  $A_g^1 - A_u^1 - 20$ , для  $A_g^3 - A_u^3 - 17 \text{ см}^{-1}$ . Величина расщепления внутренних колебательных мод в  $\text{TlInS}_2$  несколько больше, чем в  $\text{TlGaS}_2$ . Это связано с тем обстоятельством, что электронное взаимодействие в тетраэдрах  $\text{In}_4\text{S}_{10}$  и  $\text{Ga}_4\text{S}_{10}$  различно. У атомов индия N-орбита заполнена 18 электронами, а три высших валентных электрона занимают O-орбиту (рис. 8). Это меняет характер химической связи в тетраэдре, что обуславливает увеличение давидовского расщепления. При переходе от  $\text{TlGaS}_2$  к соединению  $\text{TlGaSe}_2$  происходит замена атомов серы на атом селена. Атомы селена имеют большую массу, чем сера. Это приводит к смещению внутренних колебательных мод в длинноволновую область. Отношение частот некоторых идентичных мод в кристаллах  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  представлено в табл. 4. Как видно, величина отношения частот не сильно отличается от корня квадратного отношения масс атомов.

При замене атомов серы на атом селена ( $\text{TlGaS}_2 \rightarrow \text{TlGaSe}_2$ ), несмотря на изменение электронных орбиталей (рис. 8), величина расщепления давидовских пар изменяется незначительно. Следовательно, на характер химической связи существеннее влияет изменение электронных орбиталей внутри тетраэдра.

В рассматриваемых кристаллах величины эффективных ионных зарядов  $e_s^*/Ze$  слабо различаются (табл. 5), наименьшая — в кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  (0.76), а наибольшая — в соединении  $\text{TlInS}_2$  (1.01—1.03). Величины  $e_s^*/Ze$  различаются и

Сравнение частот колебательных рамановских и ИК активных мод кристаллов  $TlGaS_2$ ,  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  ( $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  — результаты данной работы)

Рамановское рассеяние (300 К)		ИК отражение					
$TlGaS_2 (A_g) / TlInS_2 (B_g)$		$TlGaS_2 / TlInS_2, E \parallel c$			$TlGaS_2 / TlGaSe_2, E \perp c$		
частоты, $cm^{-1}$	отношение частот	№№ полос	частоты, $cm^{-1}$	отношение частот	№№ полос	частоты, $cm^{-1}$	отношение частот
24/23	1.04	1/1	369/344	1.07	2/1	346/251	1.38
28/31	1.11	2/1	346/304	1.14		369/251	1.47
44/36	1.22						
49/39	1.26				3/2	329/227	1.45
60/50	1.2	3/2	329/269	1.22		346/227	1.52
71/60	1.18						
77/77	1.0						
115/84	1.37	4/3	168/120	1.4	3/5	168/113	1.48
123/93	1.32				3/3		
128/104	1.23						
177/134	1.32	5/4	120.5/86	1.4			
190/140	1.36				4/7	120/87	1.39
317/284	1.12	6/7	84.5/64	1.32			
322/294	1.10						
329/304	1.08						
336/309	1.09						

Примечание.  $\sqrt{\mu_{GaS}/\mu_{GaSe}} = 1.29$ ;  $\sqrt{\mu_{GaS}/\mu_{InS}} = 1.18$ .

для поляризаций  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  в одном и том же кристалле, только в меньшей степени (0—0.06). Наиболее существенно различаются величины ионных зарядов  $Z/Z_{эф}$  в рассматриваемых кристаллах. В  $TlInS_2$  ионный заряд индия больше ионного заряда серы. Наименьший заряд имеют ионы Tl. Для поляризаций  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  различие ионных зарядов S, Tl и In незначительно. Так, например, ионный заряд In для указанных двух поляризаций равен соответственно 0.31 и 0.30.

Атомы серы в кристалле  $TlGaS_2$  имеют примерно равные ионные заряды в поляризациях  $E \parallel b$  и  $E \parallel a$  (0.098—0.10). Как видно, ионный заряд серы в  $TlGaS_2$  более чем в 2 раза меньше, чем в кристаллах  $TlInS_2$ . Ионные заряды галлия в кристаллах  $TlGaS_2$  различаются в поляризациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  примерно на 0.09 и превышают ионные заряды Tl и S. Одновременно можно отметить, что ионы таллия в  $TlGaS_2$  имеют значительно большую величину заряда по сравнению с  $TlInS_2$  (различие достигает примерно 5 раз).

В кристалле  $TlGaS_2$  изменения ионных зарядов еще более значительны. Замена анионов приводит к уменьшению ионного заряда: заряд селена в  $TlInSe_2$  меньше по сравнению с зарядом серы в  $TlInS_2$ . Одновременно это приводит к изменению роли и степени ионности катионов в  $TlGaSe_2$ . В  $TlInS_2$  заряд катиона In (0.31) больше заряда Tl (0.09), а в кристаллах  $TlGaSe_2$  заряд Ga (0.059) намного меньше заряда Tl (0.22). Ионные заряды в кристаллах  $TlGaSe_2$  практически сильно отличаются и от ионных зарядов в  $TlGaS_2$ . В кристаллах  $TlGaS_2$  наименьший ионный заряд имеет сера, а в  $TlGaSe_2$  наименьшей ионностью обладает катион Ga.

Итак, при переходе от  $TlGaS_2$  к  $TlInS_2$  происходит замена легкого атома Ga на тяжелый атом In, который имеет электронную конфигурацию (2 : 8 : 18 : 3). Это приводит к незначительному смещению внут-

Параметры эффективных ионных зарядов в кристаллах

Кристалл	Поляризация	$\frac{e_S^*}{Ze} = \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2}$	$X = e_S^* / Z_{eff}e$	$e_B^* / Ze$	$Z / Z_{eff}$
TlInS <sub>2</sub>	Elc	1.01	0.25	-1.90	0.25 (S) 0.31 (In) 0.09 (Tl)
	E⊥c	1.03	0.22	-1.84	0.21 (S) 0.30 (In) 0.06 (Tl)
	Ela	0.87	0.17	-2.7	0.098 (S) 0.61 (Ga) 0.44 (Tl)
TlGaS <sub>2</sub>	EIb	0.92	0.185	-2.45	0.10 (S) 0.7 (Ga) 0.52 (Tl)
	EIb	0.77	0.17	-3.28	0.16 (Se) 0.059 (Ga) 0.22 (Tl)
TlGaSe <sub>2</sub>	E⊥b	0.76	0.15	-3.34	0.15 (Se) 0.06 (Ga) 0.24 (Tl)

Примечание.  $\frac{e_B^*}{Ze} = \frac{e_S^*}{(Ze)^2} \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}$ ,  $e_B^*$  — эффективный заряд Борна.

ренных колебательных мод в длинноволновую область за счет изменения массы комплекса. Одновременно изменяются (искажаются) параметры тетраэдра, и происходит перераспределение плотности электронного облака в тетраэдре и его поляризуемости при взаимодействии со световой волной. В TlGaS<sub>2</sub> световая волна слабо влияет на анионы, а в TlInS<sub>2</sub> световая волна слабо поляризует электронное облако катиона таллия. Это вполне понятно, так как атом In уже обладает дополнительной электронной оболочкой *M* (18 электронов), и роль такого иона в тетраэдре существенна. Такой катион вызывает большее возмущение электронной плотности тетраэдра, а следовательно, и иную поляризацию электронного облака световой волной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T. I. Isaacs, I. D. Feichtner. *J. Sol. St. Chem.*, **14**, 260 (1975).
- [2] N. M. Gasanly, B. N. Mavrin, Kh. E. Sferin, V. T. Tagirov, Z. D. Khabarov. *Phys. St. Sol. (b)*, **86**, K49 (1978).
- [3] K. Allakhverdiev, R. Sardorly, F. Wondre, I. F. Ryan. *Phys. St. Sol. (b)*, **88**, K5 (1978).
- [4] E. A. Vinogradov, G. N. Zhizhin, N. N. Melnik, S. I. Subotin, V. K. Panfilov, K. R. Allakhverdiev, E. Yu. Salaev, R. Kh. Nani. *Phys. St. Sol. (b)*, **95**, 383 (1979).
- [5] W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H. G. Schnering. *Phys. Rev. B*, **26**, 3211 (1982).
- [6] Ю. И. Дурнев, Б. С. Кульбужиев, В. И. Торгашев, Ю. И. Юзик. *Изв. АН СССР, Сер. физика*, **33**, 1300 (1989).
- [7] Sh. Nurov, E. A. Burlakov, E. A. Vinogradov, N. U. Gasanly, B. U. Dzhavadov. *Phys. St. Sol. (b)*, **7**, 21 (1986).
- [8] N. M. Gasanly, B. M. Dzhavadov, V. I. Tagirov, E. A. Vinogradov. *Phys. St. Sol. (b)*, **95**, K27 (1979).
- [9] А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов, К. Р. Алахвердиев, Р. М. Сардалы. *ФТТ*, **25**, 3583 (1983).

- [10] Р. А. Алиев, К. Р. Алахвердиев, А. И. Баранов, Н. Р. Иванов, Р. М. Сардалы. ФТТ, 26, 1271 (1984).
- [11] А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, А. М. Прохоров, Р. А. Алиев, К. Р. Алахвердиев. Письма ЖЭТФ, 37, 517 (1983).
- [12] G. Lucovsky, R. M. Martin, E. Burstein. Phys. Rev. B, 4, 1367 (1971).
- [13] K. Wakamura, T. Arai. Phys. Rev. B, 24, 7371 (1981).
- [14] H. D. Lutz, G. Waschenbach, G. Kliche, H. Haenseler. I. Sol. St. Chem., 48, 196 (1983).
- [15] D. Muller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem., b438, 258 (1978).
- [16] B. Krebs, H. M. Hurter, D. Voelker, H. Wallstab. Z. Kristallogr., 154, 63 (1986).

Редактор Л. В. Шаронова

---