

УДК 535.375.54; 538.91

© 1990

## СПЕКТРОСКОПИЯ КРС СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlGa(Se_{1-x}S_x)_2$ . НЕОДНОРОДНО-УШИРЕННАЯ МЯГКАЯ МОДА

В. М. Бурлаков, Н. М. Гасанлы, М. Р. Яхьеев

Исследованы поляризованные спектры КРС смешанных кристаллов  $TlGa(Se_{1-x}S_x)_2$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) при различных температурах. Обнаружено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при возрастании  $x$ . На основании экспериментальных данных об уширении мягкой моды и уменьшении ее интенсивности в смешанных кристаллах, а также данных о величине расщепления дважды вырожденного колебания в сегнетофазе сделан вывод о близости слоистых кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  к системам типа порядок—беспорядок. Обсуждается возможность внутрислойной сегнетоэлектрической неустойчивости.

В слоистых кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  обнаружена последовательность фазовых переходов (ФП): исходная фаза  $\rightarrow$  несоизмеримая фаза ( $q_{inc} = (\delta, \delta, 0.25)$ )  $\rightarrow$  соизмеримая ( $q_c = (0, 0, 0.25)$ ) сегнетоэлектрическая фаза [<sup>1-3</sup>]. Поскольку имеется ряд экспериментальных свидетельств в пользу того, что эти кристаллы являются собственными сегнетоэлектриками, возникновение в них соизмеримой сверхструктуры представляется весьма необычным и не описывается в рамках существующей теории [<sup>4</sup>]. В [<sup>5</sup>] высказано предположение, что учетверение периода может быть связано с параметром порядка  $\xi$  дополнительного ФП и что в результате взаимодействия  $\xi$  с поляризацией  $P$ , происходит двоякный ФП [<sup>6</sup>].

В настоящей работе мы интересовались природой сегнетоэлектрической неустойчивости, т. е. тем, какой характер (одночастичный или коллективный) носит эта неустойчивость. Обнаружение в диэлектрических спектрах резонансной мягкой моды, имеющей значительный диэлектрический вклад [<sup>1</sup>], свидетельствует о фоновой (коллективной) неустойчивости, т. е. в  $TlGaSe_2$  реализуется сегнетоэлектрический ФП типа смещения. С другой стороны, величина константы Кюри—Вейсса в этом кристалле характерна для сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок [<sup>2</sup>]; это означает, что неустойчивость является одночастичной.<sup>1</sup>

Выяснение характера неустойчивости позволило бы, на наш взгляд, сделать более определенный вывод о причинах мультипликации объема элементарной ячейки при сегнетопереходе.

Смешанные кристаллы были выбраны для решения поставленной задачи по следующим причинам.

Известно [<sup>7</sup>], что изотопическая примесь (а именно такой можно в первом приближении считать атомы серы в решетке  $TlGaSe_2$ ) может в зависимости от своей массы и плотности колебательных состояний матрицы образовывать локальное, щелевое или резонансное колебание. Отщепление примесного колебания от зоны (речь идет о зоне мягкого фонона) при  $T \gg T_c$  происходит тем легче, чем уже зона и больше «сила» дефекта (в рассматриваемом случае это дефект массы).

<sup>1</sup> В настоящей работе предполагается, что  $TlGaSe_2$  является собственным сегнетоэлектриком, что согласуется с большинством экспериментальных данных.

1. Если примесный атом образует одно из перечисленных колебаний, то при  $T < T_c$  ( $T_c$  — температура сегнетоэлектрического ФП) он может привести к неоднородному распределению параметра порядка, поскольку в зависимости от величины гармонической частоты примесного колебания [8] он стабилизирует или дестабилизирует высокотемпературную фазу. При этом локальное значение температуры ФП в окрестности примеси может соответственно понизиться или повыситься.

Если исходить из представлений о параметре порядка как о статической части координаты мягкой моды, то размер неоднородности параметра порядка будет определяться в обсуждаемом случае областью локализации примесного колебания.

2. Если же примесный атом не приводит к образованию примесного колебания, т. е. он не нарушает коллективного характера движения атомов в мягкой моде, то его воздействие на  $T_c$  определяется смещением частоты мягкой моды вследствие эффективного изменения приведенной массы. Строго говоря, и в этом случае распределение параметра порядка будет неоднородным, однако размер неоднородности определяется одним примесным атомом, а величина неоднородности — отличием амплитуды «мягких» колебаний примесного атома от таковой для замещаемых атомов, т. е. неоднородность распределения параметра порядка значительно меньше, чем в случае «1».

Легкая примесь в системе порядок—беспорядок будет, по-видимому, соответствовать первому случаю, поскольку частота нестабильной туннельной моды определяется главным образом близкодействующими внутриагрегатными силами, и, следовательно, зона этого колебания является относительно узкой. В этом случае в спектре КРС смешанного кристалла можно ожидать значительное неоднородное уширение мягкой моды (из-за эффектов неоднородного распределения параметра порядка<sup>2</sup>) и уменьшение ее интенсивности в сегнетофазе (в парафазе кристалл обладает центром инверсии).

В системе типа смещения частота мягкого фонона определяется главным образом дальнедействующими кулоновскими силами и соответствующая зона обычно довольно широкая. Динамика такой системы с изотопическими примесями, скорее всего, соответствует случаю «2». Таким образом, ширина и интенсивность линии мягкой моды в спектре КРС смешанного кристалла в этом случае, по-видимому, незначительно отличаются от таковых для беспримесного образца. Следует отметить, что в приведенных рассуждениях отражены лишь два предельных случая чистых систем типа смещения и типа порядок—беспорядок. Реально обычно наблюдаются промежуточные варианты с преобладанием свойств системы того или иного типа. Именно в этом смысле (в смысле преобладания свойств) понимается используемая классификация.

Измерение и обработка спектров КРС проводились по методике, детально описанной в [9].

Спектры КРС смешанных кристаллов  $TlGa(Se_{1-x}S_x)_2$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) приведены на рис. 1, а—в. В спектрах явно выделена низкочастотная область  $\omega < 35 \text{ см}^{-1}$ , которая претерпевает значительные изменения по мере возрастания  $x$ , а также в результате ФП при изменении температуры. Разложение спектров на составляющие контуры выявило присутствие в низкочастотной области мягкой моды, взаимодействующей резонансным образом с жестким колебанием, и расщепление дважды-вырожденного колебания вблизи  $55 \text{ см}^{-1}$ . Взаимодействие мягкой и жесткой мод описывалось в рамках модели двух связанных гармонических осцилляторов с затуханием (рис. 2). В модель закладывались температурные зависимости частоты  $\omega_M^2(T) = A(T_c - T) + C$ , затухания  $\gamma_M(T) = \gamma_0 + \gamma_1 T_c / (T_c - T)$  и интенсивности  $I_M(T) = I_0(T_c - T) / T_c$  мягкой моды

<sup>2</sup> Некоторая доля ширины линии мягкой моды может быть связана с проявлением неупределенных колебаний. Величина этого эффекта мала в меру малости дисперсии мягкой ветви.

Значения параметров модели связанных гармонических осцилляторов, описывающей взаимодействие мягкой и жесткой мод в спектрах КРС смешанных кристаллов  $TlGa(Se_{1-x}S_x)_2$  ( $x=0.0, 0.05, 0.15$ )

$x$	$T_c, K$	$\lambda, ** \text{ см}^{-1}$	$\omega_0, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_0, \text{ см}^{-1}$	$I_0, **$ отн. ед.	$\omega_M = A(T_c - T)^{1/2} + C,$ $\text{ см}^{-1}$		$\gamma_M = \gamma_0 + \gamma_1 \times \frac{T_c}{T_c - T}, \text{ см}^{-1}$		$I_M = I_{yx} \times \frac{T_c - T}{T_c}$
						$A$	$C$	$\gamma_0$	$\gamma_1$	$I_0,$ отн. ед.
0	107	-1.9	21.5	1.2	0.3	1.85	9.5	0.25	0.45	36
0.05	90	-1.85	21.5	1	0.01	1.45	13.5	1.85	0.45	25
0.15	75	-2.3	21.5	1*	0.01*	1.45	11	1.85*	0.45*	15*

\* Данные определены со значительной погрешностью. \*\* См. [5].

(подробнее см. [5]). Значения параметров модели сведены в таблицу. Из этой таблицы видно, что в примесных кристаллах наблюдаются резкое возрастание постоянной  $\gamma_0$  (полуширина мягкой моды при  $T \ll T_c$  (рис. 2,

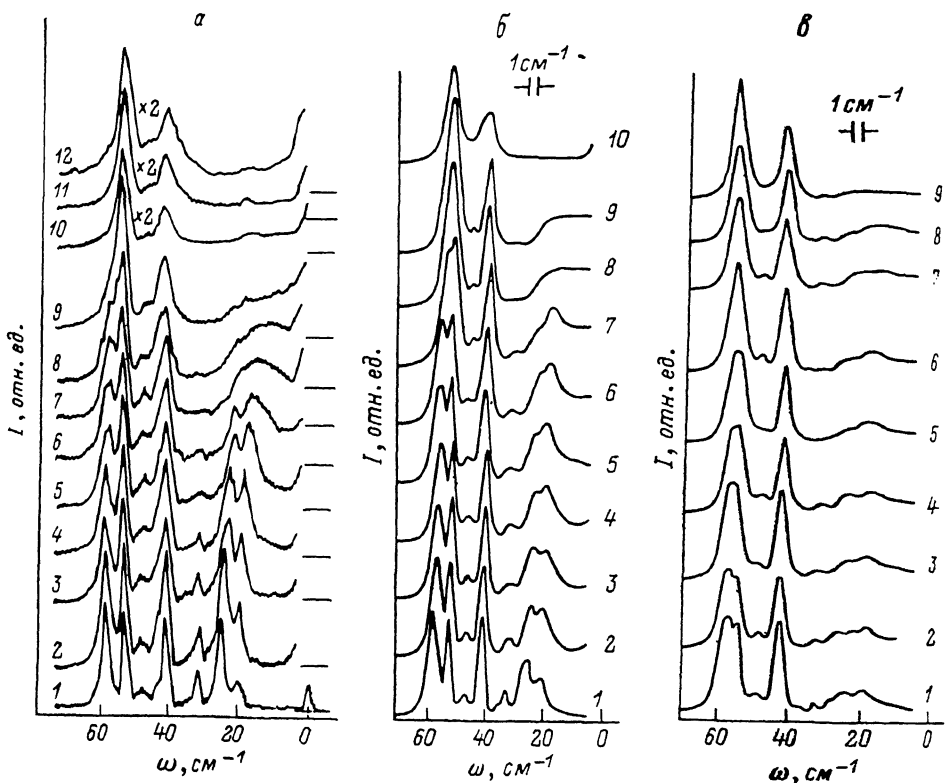


Рис. 1. Спектры КРС монокристалла  $TlGaSe_2$  (а),  $TlGa(Se_{0.95}S_{0.05})_2$  (б),  $TlGa(Se_{0.85}S_{0.15})_2$  (в) в поляризации  $z(xz)y$ .

а: 1 —  $T=35$ , 2 — 50, 3 — 60, 4 — 70, 5 — 80, 6 — 90, 7 — 95, 8 — 100, 9 — 110, 10 — 130, 11 — 200, 12 — 300 К; б: 1 — 23, 2 — 35, 3 — 40, 4 — 45, 5 — 50, 6 — 55, 7 — 70, 8 — 80, 9 — 85, 10 — 300 К; в: 1 — 17, 2 — 22, 3 — 24, 4 — 30, 5 — 35, 6 — 40, 7 — 50, 8 — 55, 9 — 100 К.

б); ср. случай «1») и уменьшение  $I_0$  — интенсивности мягкой моды. Для анализа температурной зависимости  $\eta$  необходимо рассматривать интегральную интенсивность мягкой моды. Последняя определяется средней величиной квадрата параметра порядка  $\eta$

$$I \sim \int \eta^2 P(\eta) (\text{Im } G_M(\omega, \eta)) d\omega d\eta = I_0 \int \eta^2 P(\eta) d\eta = I_0 \overline{\eta^2}, \quad (1)$$

$P(\eta)$  — вероятность реализации значения  $\eta$  в объеме  $V \approx \lambda^3$ , где  $\lambda$  — длина когерентности мягкой моды;  $G_M = (\omega_M^2 - \omega^2 - i\gamma_M \omega)^{-1}$  — функция Грина мягкой моды, учитывающая неоднородность  $\eta$  на масштабах, меньших  $\lambda$ . С другой стороны, величина расщепления дваждывырожденного колебания при  $T < T_c$  определяется наиболее вероятным значением параметра порядка  $-\hat{\eta}$ . Действительно, контуры компонент расщепления описываются выражением

$$I_{\pm}(\omega) \sim \int P(\eta) \text{Im}(\omega, \pm a\eta - \omega - i\Gamma)^{-1} d\eta, \quad (2)$$

где  $a$  — константа расщепления. Наблюдаемая величина расщепления соответствует разности частот максимумов  $\omega_+$  и  $\omega_-$  контуров (2). Макси-

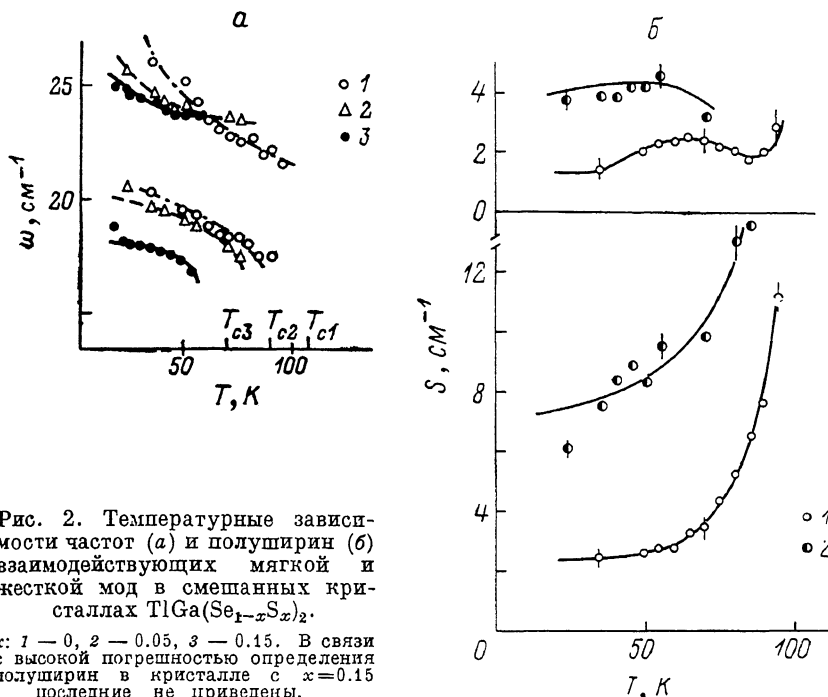


Рис. 2. Температурные зависимости частот (а) и полуширин (б) взаимодействующих мягкой и жесткой мод в смешанных кристаллах  $\text{TlGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ .

$x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.15. В связи с высокой погрешностью определения полуширин в кристалле с  $x=0.15$  последние не приведены.

мум контура (2) приходится, очевидно, на максимум  $P(\eta)$ , т. е. соответствует наиболее вероятному значению  $-\hat{\eta}$ . Таким образом,

$$\Delta\omega = \omega_+ - \omega_- = 2a\hat{\eta}. \quad (3)$$

Сравнивая температурные зависимости квадрата расщепления  $(\Delta\omega)^2$  и интегральной интенсивности низкочастотного участка спектра  $\omega < 35 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3), можно получить представление о различии между среднеквадратичным и наиболее вероятным значениями (последнее для слабонеоднородной среды близко к среднему значению  $\eta$ ) параметра порядка, т. е. представление об относительной величине пространственных флуктуаций параметра порядка (рис. 4). Поскольку в примесных кристаллах происходит смещение  $T_c$ , точки на этом рисунке выбирались для одного и того же значения  $T_c - T/T_c \approx 0.2$ . Из рис. 4 видно, что величины  $\overline{\eta^2}$  и  $\hat{\eta}^2$  существенно различаются, что свидетельствует о значительной пространственной неоднородности  $\eta$  и, следовательно, о неоднородном уширении линии КРС мягкой моды.

Обнаруженное (см. таблицу) понижение  $T_c$  с ростом содержания примеси серы коррелирует с результатами [10], полученными из диэлектрических спектров мягкой моды в парафазе.

Таким образом, результаты свидетельствуют о неоднородном распределении параметра порядка сегнетоэлектрического ФП в смешанных

кристаллах и, следовательно, как было показано выше, о близости слоистого кристалла  $TlGaSe_2$  к системам типа порядок—беспорядок. Однако наличие решеточной мягкой моды дает основание предположить, что

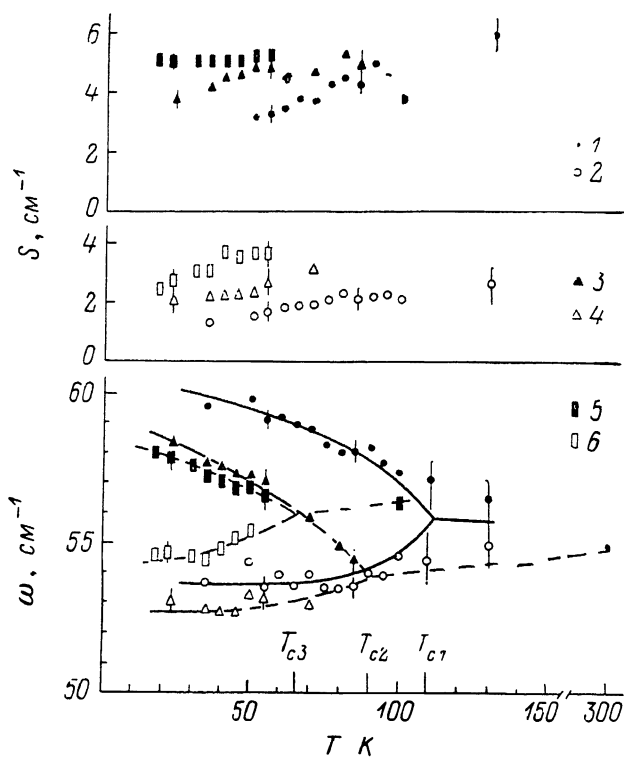


Рис. 3. Температурные зависимости частот (1, 3, 5) и полуширин компонент расщепления (2, 4, 6) полосы дважды вырожденного колебания  $\omega \approx 55 \text{ см}^{-1}$  в смешанных кристаллах  $TlGaSe_2$  (1, 2),  $TlGa(Se_{0.85}S_{0.05})_2$  (3, 4),  $TlGa(Se_{0.85}S_{0.15})_2$  (5, 6).

неустойчивость все же носит коллективный характер. Устранить имеющееся противоречие можно, предположив, что сегнетоэлектрическая неустойчивость формируется в основном внутрислоевыми взаимодействиями, а слабые межслоевые взаимодействия формируют относительно узкую зону мягкого фонона. Влияние изотопической примеси в этом

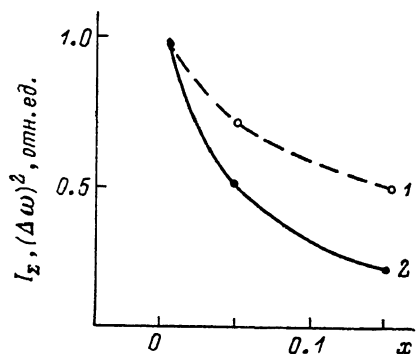


Рис. 4. Концентрационные зависимости интегральной интенсивности  $I_2$  (1) низкочастотного спектра ( $\omega < 35 \text{ см}^{-1}$ ), возгорающего в низкотемпературной фазе, и квадрата расщепления  $(\Delta\omega)^2$  (2) дважды вырожденного колебания  $\omega \approx 55 \text{ см}^{-1}$  в твердых растворах  $TlGa(Se_{1-x}S_x)_2$ .

случае сводится к нарушению когерентности мягких колебаний в соседних слоях — в этом и проявляется свойство систем порядок—беспорядок. Внутрислоевая мягкая мода в группе симметрии изолированного слоя преобразуется по двумерному неприводимому представлению и понижает симметрию изолированного слоя от  $D_{2d}$  до  $C_2$  [11]. Следствием предположения о внутрислоевой неустойчивости для беспримесного образца является заметное смягчение всей зоны мягкого фонона при  $T \rightarrow T_c$ , что означает возможность возникновения больших, относительно коротко-

волновых флуктуаций параметра порядка вблизи  $T_c$ . Именно с этими флуктуациями связаны, по-видимому, гауссова форма полосы  $\omega \approx 311 \text{ см}^{-1}$  ИК поглощения [12] и некоторое изменение формы линий  $\omega \approx 20 \text{ см}^{-1}$  КРС в сторону гауссовой [13] в окрестности  $T_c$  изоструктурного аналога  $\text{TlGaSe}_2 - \text{TlInS}_2$ .

Авторы выражают благодарность Н. Н. Мельнику и А. П. Рябову за помощь в получении и машинной обработке экспериментальных результатов, Е. А. Виноградову — за обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Прохоров А. М., Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 11. С. 517—520.
- [2] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1271—1276.
- [3] Вахрушев С. Б., Жданова В. В., Кветковский Б. Е., Окунева М. М., Аллахвердиев К. Р., Алиев Р. А., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 6. С. 245—247.
- [4] Леванюк А. П., Санников Д. Г. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 7. С. 1927—1932.
- [5] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Яхьеев М. Р., Рябов А. П., Мельник Н. Н., Умаров Б. С., Аникьев А. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2847—2851.
- [6] Санников Д. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 6. С. 342—344.
- [7] Barker A. S., Sievers A. J. // Rev. Mod. Phys. 1975. V. 47. Suppl. N 2. P. 1—175.
- [8] Марадудин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 249 с.
- [9] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Мельник Н. Н., Яхьеев М. Р., Рябов А. П. // Препринт № 5 ИСАН. Троицк, 1988. 34 с.
- [10] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2754—2759.
- [11] Бурлаков В. М., Нуров Ш., Рябов А. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3616—3620.
- [12] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Нуров Ш., Гасанлы Н. М., Исмаилов Я. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3365—3368.
- [13] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Мельник Н. Н., Рябов А. П., Яхьеев М. Р., Гасанлы Н. М. // Препринт № 14 ИСАН. Троицк, 1988. 27 с.

Институт спектроскопии АН СССР  
Троицк  
Московская область

Поступило в Редакцию  
29 ноября 1988 г.  
В окончательной редакции  
23 мая 1989 г.