

РАМАНОВСКИЕ И ИК КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ В КРИСТАЛЛАХ $TlGaS_2$

Сырбу Н. Н., Львин В. Э., Заднипру И. Б.,
Нойманн Х., Собога 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 Srecord-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}^6 , $Z=16$. В примитивной ячейке содержится восемь формульных единиц. Основной мотив структуры формируют тетраэдрические полиэдры Ga_4S_{10} , состоящие из четырех тетраэдров GaS_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} .

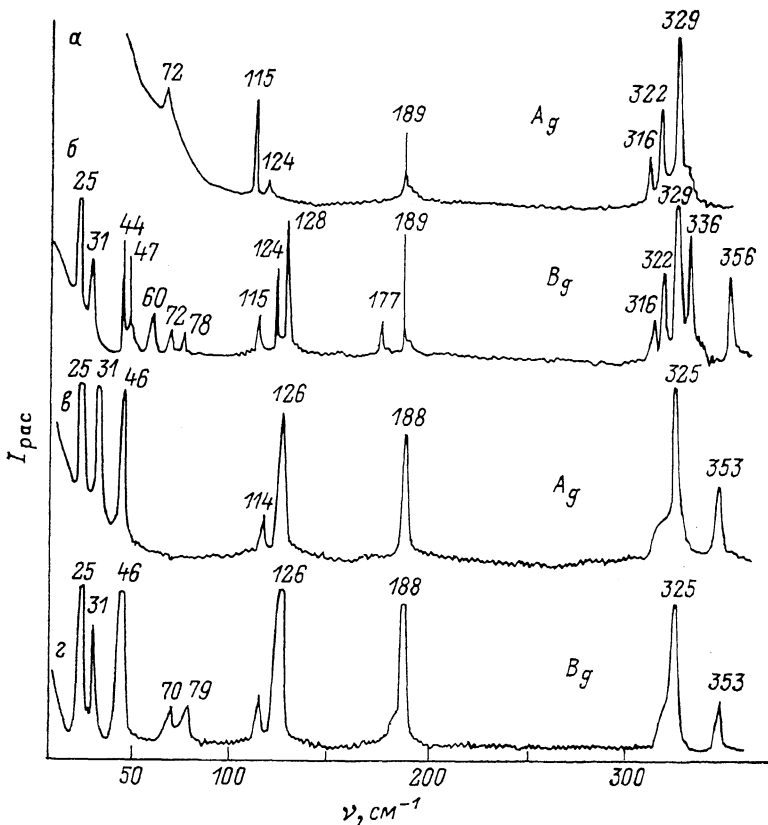


Рис. 1. Рамановское рассеяние кристаллов TlGaS_2 в геометриях $x(zz)x$, $y(zz)y$ (а, в) и $z(yz)y$ (б, г) при 77 (а, б) и 300 [в, г) K.

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 TlGaS_2 при 77 (а, б) и 300 K (в, г) в двух геометриях $y(zz)y$ и $z(yz)y$ симметрий A_g и B_g . В высокочастотной области при 300 K наблюдаются интенсивная полоса 325 см^{-1} и более слабая полоса 353 см^{-1} . Понижение температуры до 77 K приводит к сужению линий рассеяния, при этом на месте полосы 325 см^{-1} обнаруживаются четыре колебательные моды — 316 , 322 , 329 и 336 см^{-1} в геометрии $z(yz)y \sim B_g$ и три моды — 316 , 322 и 329 см^{-1} в геометрии $y(zz)y \sim A_g$. Мода 353 см^{-1} при 77 K в геометрии A_g почти не обнаруживается. Соединение TlGaS_2 имеет много общего как со слоистыми кристаллами GaS , так и с цепочными кристаллами TlSe . Материал TlGaS_2 является анизотропным кристаллом с сильно выраженной слоистой структурой. Межпакетное взаимодействие существенно меньше, чем внутривибрикетное. В соединении 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⁻¹, которые из общих соображений укладываются в такую модель.

В области средних частот при 300 К обнаружена слабая полоса 177 см⁻¹ 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⁻¹, которая уменьшается по интенсивности и полуширине. При комнатной температуре в геометриях A_g и B_g проявляются линии 114 и 126 см⁻¹, поведение которых отличается от поведения полос 177 и 189 см⁻¹. Линия 126 см⁻¹ в геометрии A_g при понижении температуры до 77 К практически исчезает. Одновременно с этим линия 114 см⁻¹ при понижении температуры до 77 К усиливается (см. полосу 115 см⁻¹). В геометрии B_g линия 114 (300 К) и 115 см⁻¹ (77 К) практически не изменяются по интенсивности, а полоса 126 см⁻¹ расщепляется на две компоненты — 124 и 128 см⁻¹. 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 расчетам.

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)		
ν , см ⁻¹ (300 К)	ν , см ⁻¹ (77 К)	$\Delta\nu$, см ⁻¹
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}	
	322 B_{3g}	} 6
	316 B_{3g}	
114, 126 A_g, B_g	124 A_g	} 9
	115 A_g	
114, 126 B_g, A_g	124 B_g	} 4
	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 $TlGaS_2$

Поляризация	№ полосы	ν_{TO_j} , см ⁻¹	ν_{LT_j} , см ⁻¹	Γ_j	$f \cdot 10^{-2}$	$4\pi f$	$\epsilon_\infty, \epsilon_0, \sum_{j=1}^N (\nu_{TO_j}^2 - \nu_{TO_j}^2)$
$E \perp c$ $E \parallel a$	1	369	9	6	1.93	0.242	$\epsilon_\infty=7.3$ $R=0.35$ $\nu_R=4000 \text{ см}^{-1}$ $\epsilon_0=10.97=11.0$ $\sum_{j=1}^7 (\nu_{LO_j}^2 - \nu_{TO_j}^2) = 3.63$
	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	
	7	62.5	8	6	10.6	1.334	
$E \perp c$ $E \parallel b$	1	369	9	6	1.6	0.198	$\epsilon_\infty=6.0$ $R=0.3$ $\nu_R=4000 \text{ см}^{-1}$ $\epsilon_0=10.06=10.1$ $\sum_{j=1}^7 (\nu_{LO_j}^2 - \nu_{TO_j}^2) = 4.06$
	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	
	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 (КРС) $TlGaS_2$ при 300 К, а также появление дублетных структур при понижении температуры в каждой геометрии (табл. 1) свидетельствуют о том, что кристаллы $TlGaS_2$ не в полной мере описываются моноклинной симметрией.

В кристаллах типа $TlGaSe_2$ авторы [5, 6] предложили рассматривать симметрию колебательных мод, классифицируя моды по группе симметрии одного слоя. Для слоистых кристаллов, к которым относится $TlGaSe_2$, такой подход правомерен [6].

Авторы [5] структуру слоя $TlGaSe_2$ 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 $TlGaS_2$, 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 $TlGaS_2$ 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

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

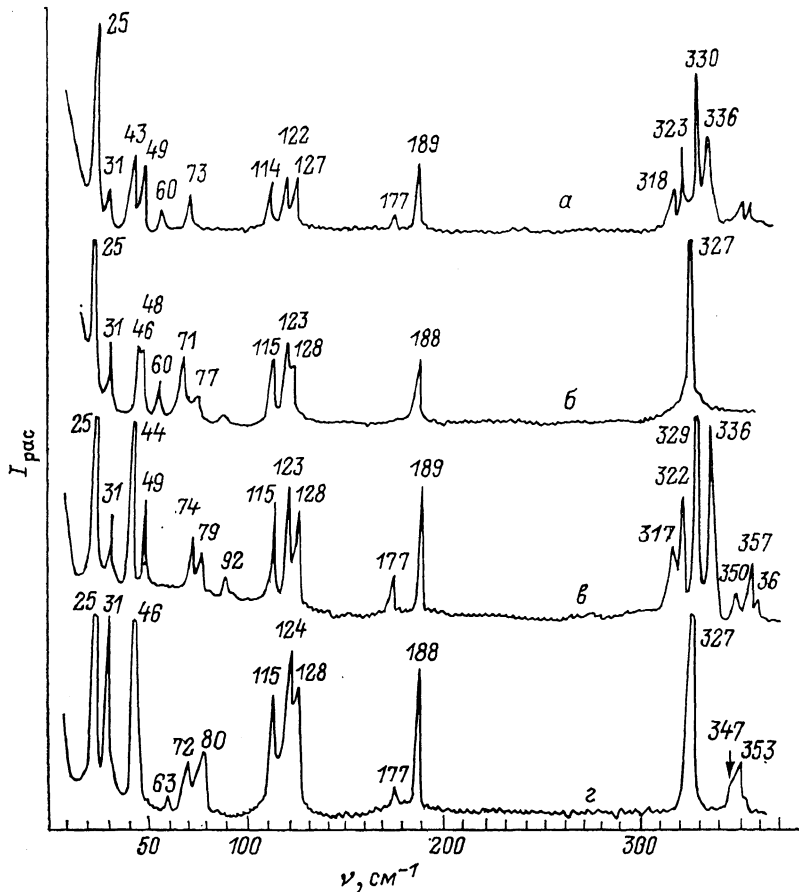


Рис. 2. Рамановское рассеяние кристаллов $TlGaS_2$ в геометриях $x(xy)x$ (а, б) и $x(xz)y$ (в, г) при 77 (а, в) и 300 К (б, г).

На рис. 2 представлено рамановское рассеяние $TlGaS_2$ в геометриях $x(xy)x$ (а, б) и $x(xz)y$ (в, г) при 300 (б, в) и 77 К (а, г). При соответствии положения атомов в $TlGaS_2$ позиционной симметрии C_{2h}^2 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 cm^{-1} проявляются три колебательные моды — 115, 123, 128 cm^{-1} , на рис. 1 показаны только две моды — 114 и 126 cm^{-1} . В геометрии $x(xy)x$ при 300 К (рис. 2, б) в области 46–110 cm^{-1} выделяются дополнительные колебательные моды — 60, 71, 77 cm^{-1} . Полоса 31 cm^{-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 cm^{-1} присутствует в геометриях $x(zz)x, y(zz)y \sim A_g$, а линии 124 и 128 cm^{-1} разрешены в геометриях $x(zy)z \sim B_g$. Аналогичная зависимость наблюдается и для колебательных мод 336 и 356 cm^{-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 cm^{-1} при 300 К и 25, 31, 44, 47, 60, 72 и 78 cm^{-1} при 77 К, т. е. при понижении температуры линия 46 cm^{-1} расщепляется

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	B_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}

на две — 44 и 47 см⁻¹, появляется дополнительная слабая полоса 60 см⁻¹. В геометрии A_g при 77 К при частотах, меньших 50 см⁻¹, нам не удалось провести измерение из-за сильного рассеяния типа рэлеевского. Подобное явление было обнаружено в кристаллах $TlJnS_2$, $TlGaSe_2$ [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 $x(yz)z$ (рис. 1, 2). Прежде всего колебательные моды 115, 123, 128 см⁻¹ 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⁻¹. Понижение температуры до 77 К приводит к выделению полосы A при 128.4 см⁻¹, т. е. эта полоса в температурном интервале 380—77 К смещается на 5 см⁻¹. 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⁻¹, 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 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⁻¹), e_2 (43 см⁻¹) и e_3 (49 см⁻¹) симметрии A_g . С понижением температуры от 333 до 77 К полоса e_1 (31 см⁻¹) 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⁻¹, при 252 К эта полоса уже расщеплена на две близкие линии — 46 и 48 см⁻¹. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту величины расщепления. Температурный ход изменения величины расщепления этих мод и изменение их частоты приве-

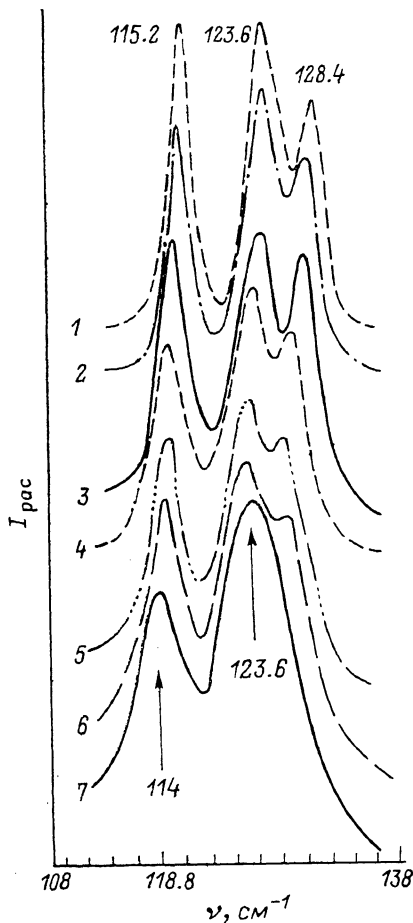


Рис. 3. Зависимость рамановских спектров от температуры в области частот 108—138 см^{-1} в геометриях $x(zz)x$, $y(zz)y$ (A_g).
 T , К: 1 — 77, 2 — 137, 3 — 185, 4 — 244, 5 — 286, 6 — 309, 7 — 380.

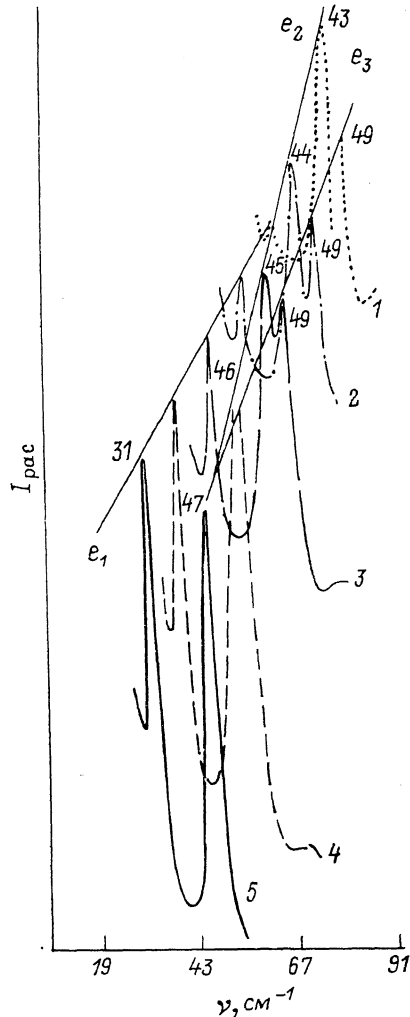


Рис. 4. Зависимость рамановских спектров от температуры в области частот 19—91 см^{-1} в геометриях $x(zz)x$, $y(zz)y$ (A_g).
 Шкала частот приведена для кривой 5 ($T = 333$ К). Все остальные спектры для наглядности смещены на 7 см^{-1} в высокочастотную область.
 T , К: 1 — 77, 2 — 137, 3 — 185, 4 — 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 см^{-1} . На рис. 6 и 7 представлены температурные изменения триплетов e_4 (61.2 см^{-1}), e_5 (70.6 см^{-1}) и e_6 (79 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 см^{-1} рамановского рассеяния в геометрии $x(zzy)z$, бесспорно, содержит давидовские дублеты симметрий B_{2g} и B_{3g} , а ча-

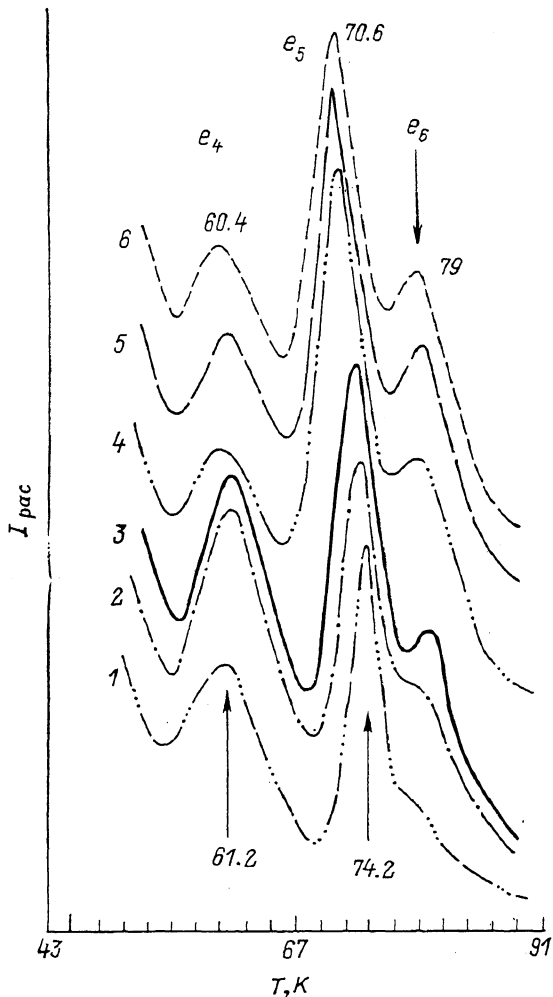
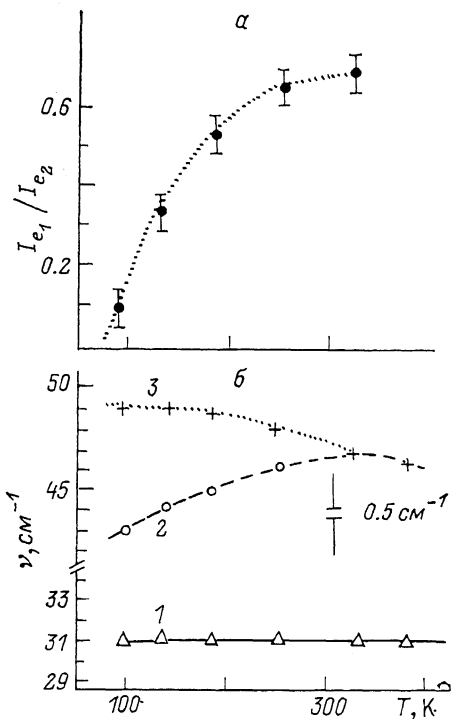


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивности колебательной моды I_{e_1} к интенсивности моды I_{e_2} от температуры для геометрий x (zz) x , y (zz) y (A_g) (а); зависимость частоты колебательных мод e_1 (1), e_2 (2), e_3 (3) от температуры (б).

Рис. 6. Изменение спектров рамановского рассеяния от температуры в области частот 43—91 см^{-1} в геометрии x (x , z) y .

T , К: 1 — 77, 2 — 142, 3 — 185, 4 — 285, 5 — 313, 6 — 333.

сты 322 и 329 см^{-1} — дублет симметрии A_g (табл. 1). В этой геометрии из-за нестройной ориентации, по-видимому, проявляется и слабая полоса 316 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 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 см^{-1}). При более низких температурах удается проследить за из-

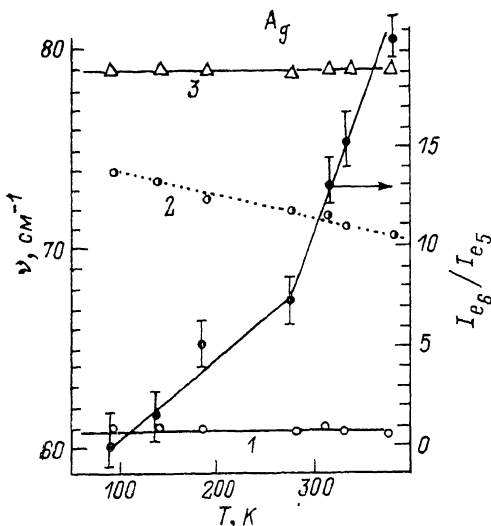


Рис. 7. Изменение частот колебательных мод e_4 (1), e_5 (2) и e_6 (3) рамановского рассеяния и отношения интенсивностей мод I_{e_6}/I_{e_5} от температуры в геометрии $x(xz)y$ кристаллов TiGaS_2 .

менением интенсивности и частоты этих колебательных мод (рис. 9). Соотношение интенсивностей линий C_2 и C_1 изменяется наиболее сильно при 300—200 К. Частоты колебательных мод ν_1 , ν_3 , ν_4 изменяются сравнительно с ν_2 слабо. Частоты колебательных мод ν_1 и ν_2 обнаруживают эффект «отталкивания», характерный для взаимодействующих «жестких» и «мягких» мод во многих молекулярных и слоистых кристаллах [3—6].

Таким образом, изменение поляризационных зависимостей рамановских спектров, расщепление колебательных мод с понижением температуры, «возгорание» колебательных мод (C_2 — 336 см^{-1}) и ослабление интенсивности линий e_6 (79 см^{-1}), e_1 (31 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

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

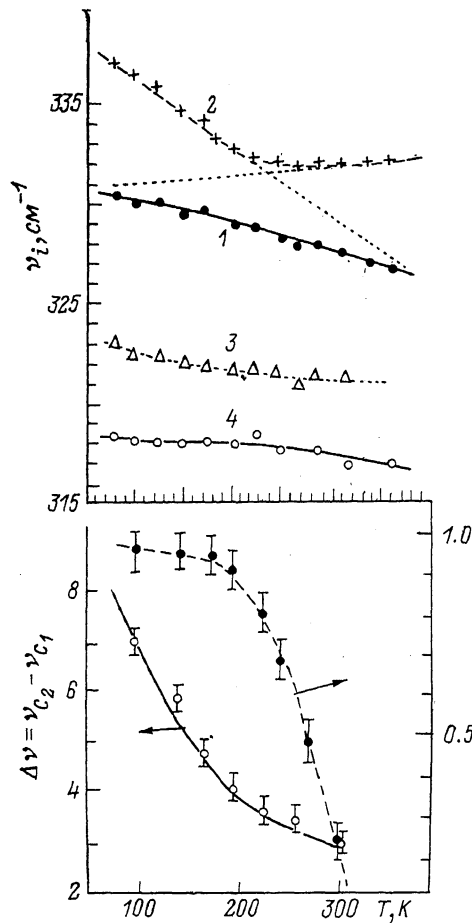
где ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, ω_{LOj} , ω_{TOj} — продольные и поперечные частоты, Γ_j — параметр затухания, f_j — сила осциллятора, индекс j нумерует осцилляторы,

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

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 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 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 $TlGaS_2$ 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 Ga_2S_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 Ga_2S_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 Ga_2S_4 (межпакетные моды). В кристаллах $TlGaS_2$ продольно-поперечное расщепление не очень мало.

В слоистых кристаллах $TlGaS_2$, 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 $TlGaS_2$ 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 cm^{-1}) также лучше разрешаются при 77 К. Как видно, эти линии близки по частоте к ИК партнерам — 308, 315, 328, 346 cm^{-1} (полосы 3'', 3', 3 и 2 соответственно).

В кристаллах $TlInS_2$ 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 $TlGaS_2$. Эта особенность объясняется в [10] наличием фазового перехода при температу-

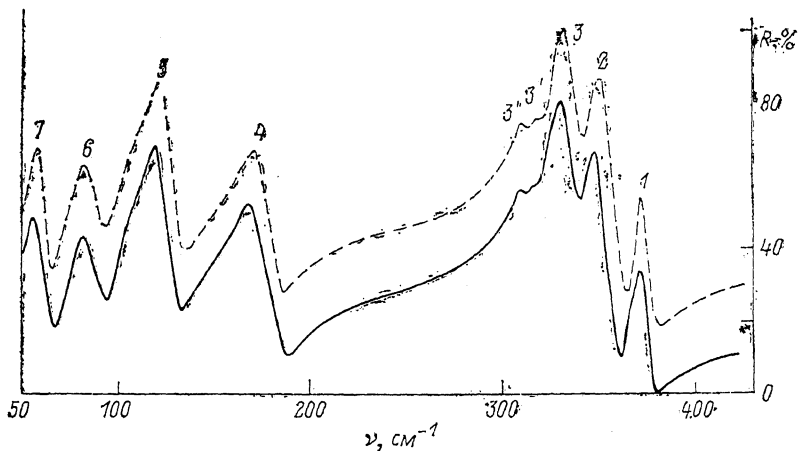


Рис. 10. Спектры отражения кристаллов TiGaS_2 .
1—7 — номера полос (см. табл. 3).

рах 170—200 К. В кристаллах TiGaS_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 см^{-1}) вполне удовлетворительно согласуется с раман-активными модами (188 см^{-1}). Полоса 5 [131 (LO) и 120 см^{-1} (TO) в поляризации $E \parallel a$ и 131 см^{-1} (LO), 118 см^{-1} (TO) в поляризации $E \perp b$] довольно близка по частоте модам 115, 124, 128 см^{-1} , активным в рамановском рассеянии, которые также отнесены к давидовским мультиплетам. В области частот 50—100 см^{-1} в ИК спектрах обнаруживаются колебательные моды 84.5, 62.5 и 58 см^{-1} (TO) (табл. 2), которые коррелируют с рамановскими частотами 60, 72, 78 см^{-1} . Одновременно с этим в раман-спектрах в области $\nu < 50 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются еще четыре моды — 24, 30, 44 и 47 см^{-1} . В слоистых кристаллах в качестве самых низкочастотных фононных мод выделяются колебания «жестких» слоев относительно друг друга. Например, в As_2S_3 два из трех активных в КР колебаний такого типа имеют частоты 25 и 36 см^{-1} , а внутрислоевые колебания (27 активных в КРС и 27 в ИК) разрешены в интервале 60—400 см^{-1} (пр. гр. C_{2h}^5). В кристаллах TiGaS_2 моды 24, 30, 44 и 47 см^{-1} относятся к «жесткослоевым» колебаниям. Согласно теоретико-групповому анализу, в кристаллах TiGaS_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 см^{-1} (300 К) жесткослоевым колебанием симметрии A_g , а моды 25 и 46 см^{-1} (300 К) — жесткослоевым колебанием симметрии B_g . При понижении температуры до 77 К полоса 46 см^{-1} расщепляется на две — 44 и 47 см^{-1} из-за межслоевого взаимодействия. Исходя из расчетов результатов ИК отражения, мы определили эффективные заряды, характеризующие диэлектрические свойства TiGaS_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 ν_{LO} и ν_{TO} с диэлектрическими характеристиками, выражение (2) — условие электронеutrальности, c — скорость

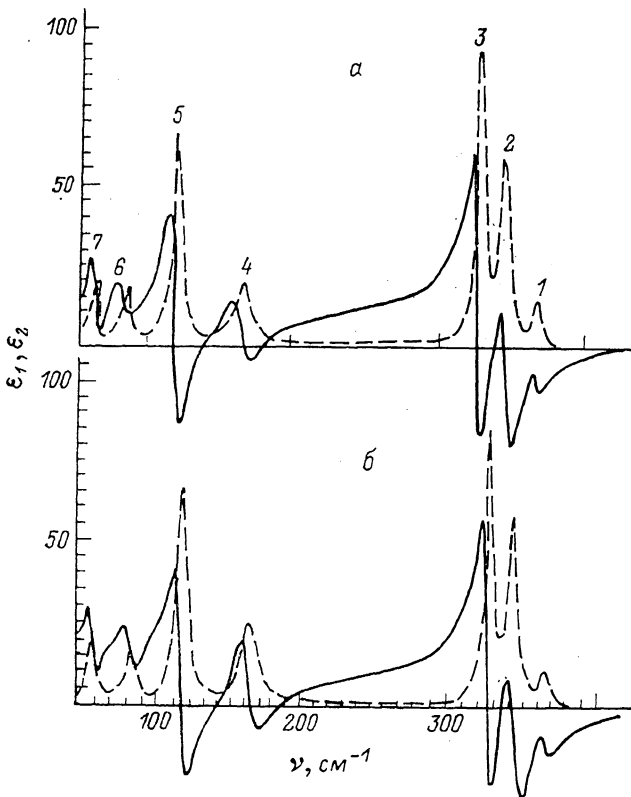


Рис. 11. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической постоянной кристаллов TiGaS_2 . Поляризация: а — $E \perp c$, $E \parallel a$; б — $E \perp c$, $E \parallel b$. 1—7 — номера полос (см. табл. 3).

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 предположений [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 $Z_c e^*$. Эти два подхода дают достаточно близкие результаты. Для кристаллов TiGaS_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

Параметры эффективных зарядов в кристаллах $TlGaS_2$

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

эффективных зарядов представлены в табл. 4, из которой видно, что эффективные заряды $e_s^*/Z_{эфф}e$ 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 $TlGaS_2$ (0.87, табл. 3) совпадает со значением эффективного заряда для кристаллов GaS, равным 0.877 [14].

Поляризационные зависимости колебательных мод кристаллов $TlGaS_2$ и характер химической связи в этих материалах близки к зависимостям, наблюдаемым в кристаллах JnS и GaS, которые описываются симметрией D_{2h}^{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—3221.
- [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., Hanye 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., Syrbu 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., Dzavadov B. M. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 137. N 21. P. 21—32.
- [11] Lutz H. D., Waschbach G., Kliche G., Haeseler 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., Ogawa 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.