

УДК 548.0 537

КР АКТИВНЫЕ МЯГКИЕ МОДЫ  
В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ Б. С. Кульбужев, Л. М. Рабкин, В. И. Торгашев,  
Ю. И. Юзюк

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в слоистых полупроводниках  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ . Обнаружено аномальное поведение низкочастотных спектров, соответствующих  $\alpha_{xx}$ - и  $\alpha_{yy}$ -компонентам тензора поляризуемости. Результаты указывают на существование в  $\text{TlInS}_2$  двух временных масштабов, соответствующих центральному пику и боковой компоненте с частотой 30—40  $\text{см}^{-1}$ . Последняя имеет заметную температурную зависимость ниже 150 К. Температурная эволюция низкочастотного спектра  $\text{TlGaSe}_2$  отличается от  $\text{TlInS}_2$  тем, что ниже фазового перехода вблизи 106 К, релаксационное крыло рэлеевской линии быстро приобретает характер резонансной линии. Обсуждаются варианты пространственных групп, согласующихся с полученными результатами.

Впервые об обнаружении фазового перехода в  $\text{TlGaSe}_2$  сообщалось в [1] на основании трансформации ИК и КР спектров в области  $88 < T < 93$  К. Ни в [1], ни позже [2-6] в спектроскопических ИК и КР экспериментах мягких фононных мод не наблюдалось. Лишь в [7, 8] методами субмиллиметровой спектроскопии были обнаружены температурно-неустойчивые возбуждения решетки с характерным мягкомодовым поведением. Квадрат частоты мягких мод экстраполировался к нулю при 189 К в  $\text{TlInS}_2$  [7] и при 107 К в  $\text{TlGaSe}_2$  [8]. Переходам при этих температурах предшествовали аномалии в  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  при 213 К в  $\text{TlInS}_2$  и 120 К в  $\text{TlGaSe}_2$ , на основании чего было высказано предположение, что фазовые переходы в этих соединениях носят двухступенчатый характер: переходам в сегнетоэлектрические фазы (при более низких температурах) предшествуют переходы в несоразмерные фазы. Последнее было подтверждено нейтронными экспериментами на  $\text{TlInS}_2$ , где в интервале  $200 < T < 216$  К обнаружена несоразмерная фаза, характеризующаяся вектором  $\mathbf{q}_{inc} = (\delta, \delta, 0.25)$  с  $\delta = 0.012$  [9]. Ниже 200 К наблюдалась перестройка модуляции структуры до тех пор, пока не происходил фазовый переход первого рода в фазу с учетверенным периодом вдоль оси  $c$  [9]. Отметим, однако, что в  $\text{TlGaSe}_2$  несоразмерные сверхструктурные рефлексии обнаружены не были, а вблизи 120 К наблюдался фазовый переход с учетверением  $c$ -периода элементарной ячейки [10].

К сожалению, несмотря на многочисленные исследования кристаллов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  природа фазовых переходов в этих соединениях еще не ясна. В этой заметке мы сообщаем о наблюдении аномальных эффектов, наблюдаемых в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  вблизи фазовых переходов.

## 1. Методика эксперимента

Спектры КР возбуждались поляризованным излучением криптонового лазера  $ILK-120$  ( $\lambda = 647.1$  нм, использовалась мощность 50 мВт) и регистрировались спектрометром ДФС-24 при спектральных ширинах щелей

порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . Использовалась 90-градусная схема рассеяния. Образцы в виде параллелепипедов вырезались из монокристаллических булей. Перед съемкой поверхность образца, перпендикулярная  $c$ -оси, получалась путем скалывания без дальнейшей механической обработки, а поверхности, перпендикулярные  $a$ - и  $b$ -осям, полировались до оптического качества. Характерные размеры образцов были  $5 \times 5 \times 1.5 \text{ мм}$  (вдоль  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответственно). Температурные съемки проведены в стационарном режиме с выдержкой в каждой точке в пределах 1 часа. Использовался кварцевый криостат, температура в котором стабилизировалась с точностью  $\pm 0.3 \text{ К}$  и измерялась медь-константановой термопарой (находящейся в контакте с образцом) с точностью  $\pm 1 \text{ К}$ . Хладогентом служили пары жидкого азота.

## 2. Экспериментальные результаты

$\text{TlInS}_2$ . Наиболее существенные изменения в низкочастотных спектрах имеют место в  $Z (XX) Y$  и  $Z (YY) X$  ориентациях (рис. 1). Уже при комнатной температуре (в отличие от других ориентаций) здесь наблюдается релаксационное крыло рэлеевской линии, интенсивность которого существенно растет по мере понижения температуры, достигая максимума

вблизи  $190 \text{ К}$ . При дальнейшем понижении температуры его интенсивность как бы «перекачивается» в более высокочастотные моды, причем наиболее интенсивно в моды, отсутствующие в спектрах парафазы (линии  $25$  и  $31 \text{ см}^{-1}$  на рис. 1). Уже при  $150 \text{ К}$  широкая центральная компонента практически не наблюдается (что коррелирует с отсутствием дисперсии в субмиллиметровых спектрах для этих температур [7]), а дальнейшее понижение температуры сопровождается существенной перестройкой собственных векторов более высокочастотных мод, причем наиболее эффективно это проявляется на форме контура линии  $25 \text{ см}^{-1}$  (см. спектр при  $100 \text{ К}$ ) и ужесточении моды  $33 \text{ см}^{-1}$ . Последняя, по-видимому, принимает

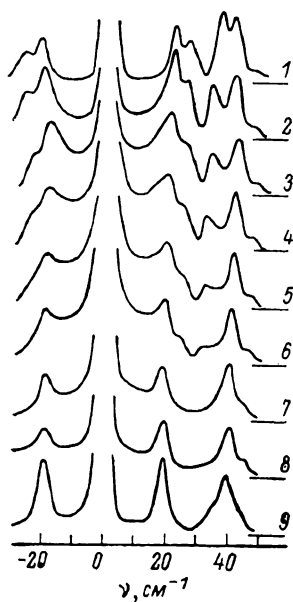


Рис. 1. Низкочастотные спектры КР кристалла  $\text{TlInS}_2$  в ориентации  $Z (XX) Y$  при разных температурах.  $T$ , К: 1—9 — соответственно 120, 160, 174, 181, 191, 201, 223, 238, 287.

на себя функции мягкой моды (по крайней мере ее частота имеет наибольшую температурную зависимость по сравнению с другими низкочастотными модами). Низкотемпературные спектры содержат значительное количество новых линий, которые появляются либо как «возгорающиеся» (как указанные выше  $25$  и  $33 \text{ см}^{-1}$ ), либо как отщепляющиеся от интенсивных линий, наблюдаемых в парафазе: например, дублеты  $40$  и  $43 \text{ см}^{-1}$  и  $60$  и  $63 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр при  $100 \text{ К}$ ). Свидетельством еще большего количества линий служит сложный вид формы контуров большинства линий низкотемпературных спектров.

На рис. 2 представлены измерения интегральной интенсивности рассеяния света в  $\text{TlInS}_2$  для некоторых геометрий рассеяния. Наиболее существенный рост (примерно в 2.2 раза при  $190 \text{ К}$ ) имеет место опять же лишь для спектров  $Z (XX) Y$  и  $Z (YY) X$  ориентаций. На кривых  $I_0 (T)$  наблюдаются небольшие аномалии в области  $220$  и  $165 \text{ К}$ , однако они лежат в пределах ошибки измерений. Исследование  $I_0 (T)$  для кристалла  $\text{Tl}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{InS}_2$  показало (в пределах точности эксперимента) совпадение результатов, так что возрастание интегральной интенсивности в этом

кристалле при фазовом переходе скорее всего не связано с точечными дефектами. Вероятнее, оно обусловлено статическими неоднородностями или близостью к трикритической точке [11]. По крайней мере существование «хвоста» аномалии интенсивности в парафазе может быть следствием наличия статических неоднородностей, значительное количество которых вполне можно ожидать для данного класса соединений из-за кристаллического беспорядка [12, 13], а, возможно, и квазикристаллическости с-направления [10, 14]. Безусловно, требуются дополнительные эксперименты для выявления истинных причин увеличения  $I_0(T)$ .

TlGaSe<sub>2</sub>. На рис. 3 приведен низкочастотный спектр КР кристалла TlGaSe<sub>2</sub> в ориентации Y (XX) Z. Он похож на соответствующий спектр TlInS<sub>2</sub>. Так же как и в TlInS<sub>2</sub>, понижение температуры до  $T_1 \approx 120$  К мало сказывается на спектре. Наблюдается лишь незначительное увели-

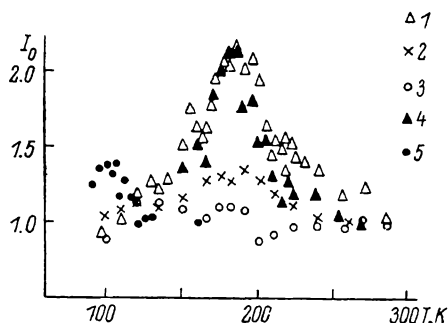


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности  $I_0(T)/I_0(80)$

$$(287) = \int_0^{80} J(\omega, T) d\omega \text{ рассеяния света}$$

кристаллов TlInS<sub>2</sub> (1-3): 1 — Z (XX) Y, 2 — Y (XY) Z, 3 — Y (ZZ) X; Tl<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>InS<sub>2</sub>: 4 — Z (XX) Y; TlGaSe<sub>2</sub>: 5 — Y (XX) Z.

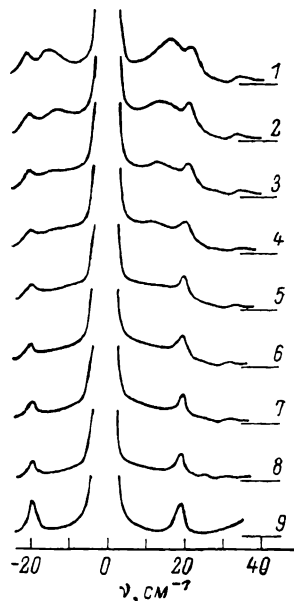


Рис. 3. Низкочастотные спектры КР кристалла TlGaSe<sub>2</sub> в ориентации Y (XX) Z при разных температурах.

T, К: 1-9 — соответственно 89, 97, 100, 103, 106, 110, 115, 121, 287.

чение интенсивности широкой центральной компоненты. Последняя существенно растет по интенсивности в интервале  $109 \text{ К} < T < 120 \text{ К}$  и ниже 109 К приобретает вид (в отличие от TlInS<sub>2</sub>) резонансной линии. При 90 К — это широкая линия с максимумом на  $16 \text{ см}^{-1}$ . К сожалению, возможности экспериментальной установки не позволяют проследить ее дальнейшую температурную эволюцию (будет ли «передача» силы этого осциллятора более высокочастотным модам?). Ниже 109 К наблюдается «возгорание» ряда новых линий 27, 32, 45, 58,  $86 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Так же как и в TlInS<sub>2</sub>, имеет место увеличение интегральной интенсивности рассеяния света в области фазовых переходов (рис. 2), правда, не столь значительное.

### 3. Обсуждение результатов

Представленные выше результаты указывают на существование двух временных масштабов [11], соответствующих широкому центральному пику и боковым компонентам. Обнаруженное в [7] частотно-независимое поведение  $\epsilon''(T)$  при низких температурах в TlInS<sub>2</sub> объясняется перекачкой силы центральной компоненты в высокочастотные моды. Наличие центральной компоненты, по-видимому, обусловлено существенным беспорядком в халькогенидной и талиевых подрешетках. В [12] отмечалось, что

для  $Ga_4Sc_{10}$ -комплексов имеет место компонента типа порядок—беспорядок.

Принципиальным вопросом для понимания механизмов фазовых переходов в рассматриваемых соединениях является точное определение их структуры во всех фазах. Только в этом случае можно будет установить симметрию параметра порядка (ПП).

Вид тензоров КР и число наблюдаемых линий исключают вариант группы симметрии  $D_{4h}^{18}$  [4] для обоих кристаллов (несмотря на псевдотетрагональность структуры) и в принципе соответствуют моноклинной сингонии в обеих фазах [13, 15]. Однако близость структуры  $Y(XY)Z$ -спектров с  $Z(XX)Y$ - и  $Z(YY)X$ -спектрами в парафазе и практически полная идентичность  $Z(XZ)Y$  и  $Y(ZY)X$  спектров предполагают наличие оси второго порядка, перпендикулярной плоскости спайности (или плоскости симметрии, лежащей в плоскости спайности), что не соответствует предложенным группам симметрии  $C_{2h}^8$  и  $C_{2h}^6$  с осью второго порядка, параллельной  $b$ -оси кристалла. Однако, возможно, данное противоречие обусловлено неоднородностью стыковки слоев в  $c$ -направлении или наличием микродвойников (что сказывается на спектрах объемных образцов). Отметим, что в [16] была обнаружена анизотропия субмиллиметровых спектров в плоскости спайности тонких кристаллов  $TlGaSe_2$ .

Несколько слов относительно возможной природы фазовых переходов в данных кристаллах. С одной стороны, наличие ярко выраженной ИК активной мягкой моды в парафазе свидетельствует о собственном характере фазового перехода в фазы с симметрией  $C_3^2$  (если мягкая мода преобразуется по  $A_u$ -представлению фазы  $C_{2h}^6$ ) или  $C_6^4$  (по  $B_u$ -представлению). Но обнаружение учетверения ячейки в  $c^*$ -направлении в нейтронных экспериментах [9, 10] предполагает наличие параметра порядка, преобразующегося по одному из двух двумерных представлений вектора  $k=1/4c^*$ . Оба представления приводят к одинаковому набору низкосимметричных фаз:  $C_3^2$ ,  $C_6^4$ ,  $C_1^1$ . Фазовые переходы в исследуемых соединениях, по-видимому, следует описывать двумя параметрами порядка и рассматривать как триггерные.

Обратим внимание, однако, на тот факт, что в  $TlInS_2$  при температурах выше 670 К и давлениях 30 кбар наблюдалась стабильная гексагональная модификация [13], которую можно, по-видимому, рассматривать как парафазу для данного соединения. Тогда низкотемпературные фазовые переходы — это переходы между низкосимметричными фазами, описываемыми многокомпонентным параметром порядка (или несколькими параметрами порядка). В этом случае наличие подгрупповой связи между низкосимметричными фазами не обязательно.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Абдуллаев Г. Б., Аллажвердиев К. Р., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н., Мельник Н. Н., Нани Р. Х., Салаев Э. Ю., Сардарлы Р. М. Доклады АН АзССР, 1977, т. 33, № 11, с. 26—29.
- [2] Абдуллаев Г. Б., Аллажвердиев К. Р., Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н., Мельник Н. Н., Салаев Э. Ю., Сардарлы Р. М. Докл. АН АзССР, 1979, т. 35, № 9, с. 30—34.
- [3] Агладзе Н. И., Антонюк Б. П., Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н. ФТТ, 1981, т. 23, № 11, с. 3289—3298.
- [4] Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. N., Ragimov A. S., Tagirov V. I. Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 116, N 2, p. 427—443.
- [5] Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H. G. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 6, p. 3211—3221.
- [6] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Нуров Ш., Гасанлы Н. М., Исмаилов Я. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3365—3368.
- [7] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Аллажвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3583—3585.
- [8] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Прохоров А. М., Алиев Р. А., Аллажвердиев К. Р. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 11, с. 517—520.
- [9] Вахрушев С. Б., Жданова В. В., Квятковский Б. Е., Ожунева Н. М., Аллажвердиев К. Р., Алиев Р. А., Сардарлы Р. М. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 6, с. 245—247.

- [10] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. Препринт ФТИ АН СССР—886. Л., 1984. 12 с.
- [11] Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. УФН, 1980, т. 130, № 4, с. 615—673.
- [12] Müller D., Hahn H. Z. anorg allg. Chem., 1978, vol. 438, N 2, p. 258—272.
- [13] Range K.-J., Engert G., Müller W., Weiss A. Z. Naturforsch., 1974, vol. 29b, N 3, p. 181—185.
- [14] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М. ФТТ, 1984, т. 26, № 5, с. 1271—1276.
- [15] Isaaks T. J., Feichtner J. D. J. Sol. St. Chem., 1975, vol. 14, N 1, p. 260—263.
- [16] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Сардарлы Р. М. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 7, с. 293—295.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет  
НИИФ  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
20 мая 1987 г.  
В окончательной редакции  
22 июля 1987 г.