

03

Особенности терагерцевых спектров слоистых кристаллов TlInS_2

© Р.М. Сардарлы¹, А.З. Бадалов², А.П. Абдуллаев¹, Т.Н. Везирова², F. Garet³,
J.-L. Coutaz³, А.А. Оружова¹

¹ Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Национальная академия авиации,
Баку, Азербайджан

³ IMEP-LAHC, UMR CNRS 5130, University of Savoie,
Le Bourget du lac, France

E-mail: sardarli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 20 октября 2014 г.
В окончательной редакции 10 июня 2015 г.)

Получены и проанализированы колебательные спектры кристаллов TlInS_2 в терагерцевой (0.1–3 THz) области. Наблюдаемая низкочастотная полоса связывается с либрационными колебаниями нанослоев („бозонный пик“). Показана связь когерентного низкочастотного колебания с неупорядоченным характером структуры кристалла. Делается вывод о наличии топологической неупорядоченности, которая проявляется на уровне слоистой подсистемы.

Работа выполнена в лаборатории IMEP-LAHC, UMR CNRS 5130, University of Savoie (Le Bourget du Lac, France) в рамках проекта Азербайджан-Франция.

1. Введение

Особенностью развития современной физики твердого тела и твердотельной электроники является тенденция к использованию принципиально новых физических явлений, основанных на свойствах этих материалов, связанных с неупорядоченным характером структуры. При сохранении идеальной кристаллографической симметрии в пространственном размещении узлов структурной матрицы неупорядоченность может возникнуть за счет нарушений периодичности в заполнении этих узлов (твердые растворы), в ориентации электронных спинов (спиновая неупорядоченность) и др. Неупорядоченные материалы представляют собой широкий класс объектов, в которых проявляются специфические особенности в низкоэнергетических колебательных спектрах. В них меняется механизм релаксационных процессов диэлектрических свойств, наблюдаются характерные особенности в процессе переноса заряда.

В последние годы активно исследуются проводящие материалы, имеющие ограниченную размерность, топологические неупорядоченные системы, нанокompозитные материалы (низкоразмерные системы), в которых наблюдаются квантовый эффект Холла, гигантское магнитосопротивление, гигантская диэлектрическая релаксация, релаксационные явления и др. Среди современных методов исследований таких материалов особое место занимают методы терагерцевой спектроскопии.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров пропускания кристалла TlInS_2 в терагерцевой области (0.1–3 THz) проведен анализ природы наблюдаемых линий в связи с особенностями структуры.

2. Получение образцов и методика эксперимента

Монокристаллы TlInS_2 выращивались из расплава методом направленной кристаллизации (метод Бриджмена–Стокбаргера) из особо чистых химических элементов: Tl — 99.999%, In — 99.9999%, S — 99.99%; сера дополнительно очищалась путем сублимации в вакууме. Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах путем сплавления исходных компонентов (Tl, In и S), взятых в стехиометрическом количестве, соответствующем составу TlInS_2 . Гомогенность выращенных образцов контролировалась методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа [1–3].

Спектры пропускания измерялись при помощи стандартной схемы терагерцевой спектроскопии во временной области (time-domain spectroscopy) (THz-TDS) [4–9]. В экспериментах использовался фемтосекундный (60 fs FWHM) титан-сапфировый лазер с модулированной линией задержки и повторяемостью импульса 75 MHz. Эмиттер и ресивер выполнены из GaAs. При измерениях спектров пропускания использовались четыре позолоченных параболических зеркала. При измерениях спектров терагерцевый пучок разделялся на два пучка, механическая линия задержки позволяла получить максимальное частотное разрешение 3 GHz. При измерениях спектров пропускания длительность THz-импульса была короче 1 ps. Фурье-преобразованный спектр расширялся до 5 THz, где сигнал становился меньше шума. Максимум динамического диапазона составлял около 60 dB в области 500 GHz.

В классической спектроскопии THz-TDS записывается временная форма волны падающего на образец

и прошедшего через него сигналов. Затем проводится численное Фурье-преобразование обоих сигналов. При измерениях спектров отражения и пропускания методом THz-TDS использована комбинированная техника [4]. В спектральной области прозрачности коэффициент преломления n с достаточной точностью получен из данных по пропусканию. Затем корректировались ошибки по данным спектров отражения и пропускания, аналогичная процедура проводилась в других областях прозрачности измеренного спектра. Таким образом, значение n точно определялось на основе данных спектров пропускания в области прозрачности, в то время как данные для коэффициента преломления в области сильного поглощения получались из спектров отражения. Аналогично коэффициент поглощения определялся на основе спектров пропускания в области прозрачности. Коэффициент преломления оценивался также во всем спектральном диапазоне при помощи соотношений Крамерса–Кронинга.

3. Результаты измерений и обсуждение результатов

Согласно структурным данным [1–3], TlInS_2 при комнатной температуре является моноклинным и описывается пространственной группой $C2c \equiv C_{2h}^6$ с параметрами ячейки $a \approx b = 10.77 \text{ \AA}$, $c = 15.64 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ$. Элементарная ячейка состоит из $Z = 16$ формульных единиц TlInS_2 (два слоя), но в силу базоцентрированности элементарной ячейки примитивная ячейка содержит $Z = 8$.

Основной структурной единицей является тетраэдрический комплекс In_4S_{10} , в свою очередь состоящий из четырех элементарных InS_4 -тетраэдров (рис. 1). Комплексы In_4S_{10} связаны между собой общими атомами селена в квазидвумерную сеть в плоскости ab . Ионы таллия занимают тригонально-призматические пустоты, образующиеся между InS_4 -комплексами. Два слоя элементарной ячейки повернуты относительно друг друга на 90° и связаны операцией инверсии.

Как правило, в слоистых кристаллах наименьшая частота определяется колебаниями жесткослоевых мод. Однако при наличии тяжелых атомов, таких как таллий, или комплексов (InS_4 и In_4S_{10}) оптические ветви соответствующих внешних мод также могут иметь достаточно низкую частоту. При этом в силу их пересечений и антипересечений внутри зоны с низкой симметрией получающаяся картина дисперсии весьма сложна.

Как известно [1–3,10], слоистые кристаллы семейства TlInS_2 имеют несколько политипных модификаций, различающихся числом слоев в элементарной ячейке. Элементарная ячейка кристалла TlInS_2 содержит восемь формульных единиц, это означает, что в фоновом спектре этого соединения должны наблюдаться 93 оптические моды, реально же наблюдаемое число оптических мод в инфракрасных и рамановских спектрах не превышает 25 [10–13]. Следует также отметить, что ни при

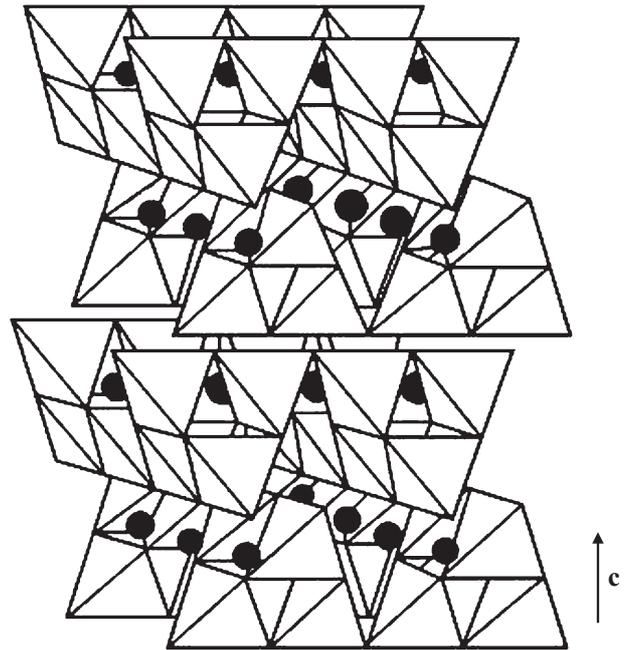


Рис. 1. Структура кристалла TlInS_2 . Кружки — ионы Tl, тетраэдры — InS_4 и In_4S_{10} .

каких измерениях (оптических, диэлектрических, электрических) не наблюдается анизотропия в плоскости ab , которая должна иметь место в случае моноклинной симметрии решетки этих кристаллов.

Таким образом, расхождения между результатами рентгеноструктурного анализа с одной стороны и данными спектроскопических, диэлектрических и электрических измерений с другой стороны позволяют предполагать наличие одномерного беспорядка вдоль псевдотетрагональной оси c , связанного с нарушениями в стыковке слоев [10].

Для слоистых кристаллов, содержащих n слоев в элементарной ячейке, зона Бриллюэна в направлении $[001]$ (направление, перпендикулярное слоям) в $1/n$ раз меньше зоны Бриллюэна однослойного кристалла. Если при этом межслоевое взаимодействие мало, то дисперсионные кривые n -слойного кристалла получаются простым отображением дисперсионных кривых однослойного политипа. Следствием отображения акустических ветвей является появление в низкочастотном спектре жесткослоевых мод. Этот механизм, по всей видимости, ответствен за появление в спектрах отражения кристалла TlInS_2 большого числа линий [10].

Жесткослоевые моды, как правило, имеют максимальное значение параметров Грюнайзена. Авторы работы [11] применили модель линейной цепочки для идентификации экспериментальных линий относительно типов движений. Было показано, что линии с частотами ниже 70 cm^{-1} (2.1 THz) соответствуют модам трансляционного типа.

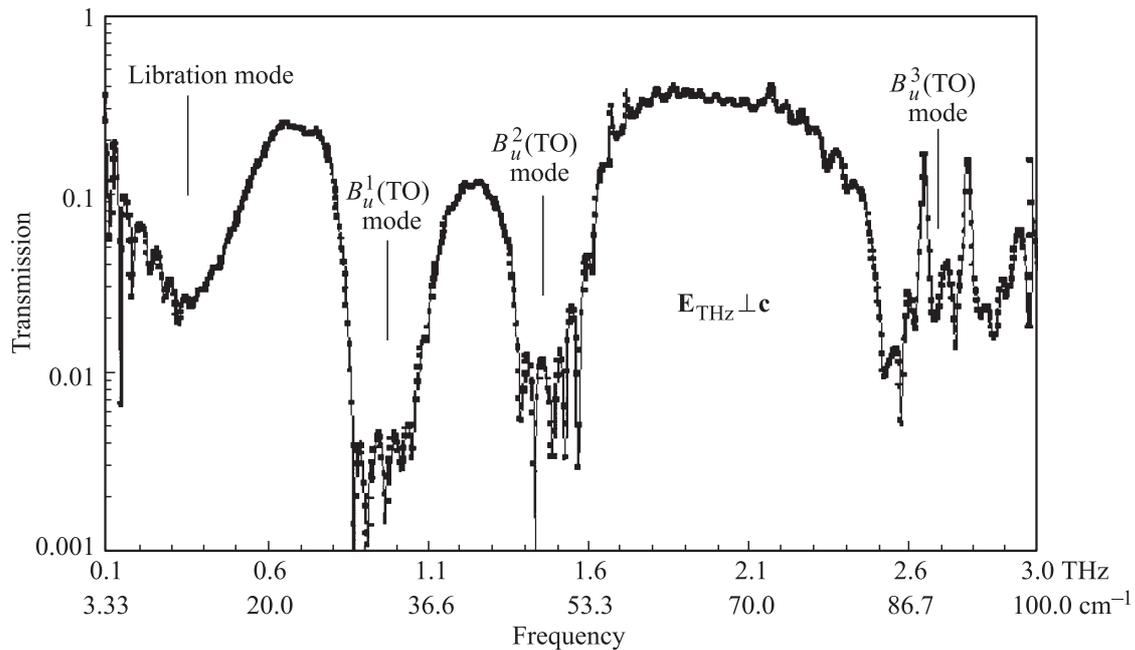


Рис. 2. Спектр пропускания кристалла $TlInS_2$ в поляризации $E \perp c$.

В [12] методом неупругого рассеяния нейтронов для $TlGaS_2$ (структурный аналог $TlInS_2$) была измерена поперечная акустическая ветвь в направлении $[001]$. На основании этих измерений можно оценить значение соответствующей частоты жесткослоевой моды. Известно, что дисперсионное соотношение для акустического фона дается уравнением

$$\omega^2 = 2/M \sum_n f_n [1 - \cos(nkd)], \quad (1)$$

где f_n — силовая константа для слоев, отдаленных друг от друга на расстояние nd (d — расстояние между соседними слоями), M — масса элементарной ячейки. Если вклад от взаимодействия ближайших соседних слоев преобладает над другими межслоевыми силами, то первое слагаемое в (1) является определяющим и акустическая ветвь имеет форму синусной кривой

$$\omega = 2(f_1/M)^{1/2} \sin(kd/2). \quad (2)$$

С помощью этого соотношения можно рассчитать частоту сдвиговой жесткослоевой моды в предположении, что выполнены правила отображения ветвей. Наилучшие результаты подгонки формулы (2) к данным работы [13] показывают, что частоты этих мод получаются близкими к $14\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.5\text{ THz}$).

Согласно фактор-групповому анализу, механическое представление для $TlInS_2$ в C_{2h}^6 -фазе записывается следующим образом:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 24A_u + 24B_u + 24A_g + 24B_g. \quad (3)$$

Частоты мод, наблюдаемых в субмиллиметровом диапазоне ($0.2\text{--}0.6\text{ THz}$) [13], при комнатной температуре

близки к оценочным частотам мод сдвигового типа. С другой стороны, из-за наличия центра инверсии жесткослоевые моды преобразуются по четным представлениям фактор-группы C_{2h} (3) и не должны наблюдаться в ИК-спектрах. Поэтому авторы [13] предполагают, что мягкая вода в субмиллиметровой области спектра соответствует другому оптическому колебанию A_u -симметрии, возможно либрационного типа.

Спектр решеточных колебаний кристалла $TlInS_2$ исследован достаточно подробно методами рамановского рассеяния, дальней инфракрасной спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов [10]. В настоящей работе приводится спектр пропускания кристалла $TlInS_2$, измеренный в терагерцевой области спектра при помощи спектроскопии во временной области. Линии поглощения, наблюдаемые до 20 cm^{-1} ($\sim 0.6\text{ THz}$), являются поперечными (ТО) модами B_u -симметрии, совпадающими с частотами, измеренными по спектрам инфракрасного отражения [10]. Это частоты $B_u^1(\text{TO}) = 1\text{ THz}$ (33.3 cm^{-1}), $B_u^2(\text{TO}) = 1.5\text{ THz}$ (50.0 cm^{-1}), $B_u^3(\text{TO}) = 2.7\text{ THz}$ (90.0 cm^{-1}) трансляционных мод кристалла $TlInS_2$.

В колебательном спектре кристалла $TlInS_2$, приведенном на рис. 2, проявляется также низкочастотная линия ($0.2\text{ THz} \approx 7\text{ cm}^{-1}$), которая не наблюдалась ранее в спектрах дальнего ИК-отражения кристалла $TlInS_2$ [10]. Как отмечалось выше, эта мода, возможно, связана с жесткослоевыми колебаниями либрационного типа тяжелых слоев, образованных комплексами InS_4 и In_4S_{10} . На рис. 3 приводится частотная зависимость коэффициента преломления (сплошные кривые) и поглощения (пунктир) кристалла $TlInS_2$.

Как видно из рис. 3, кристаллы TlInS_2 обладают сильным спектром поглощения в терагерцевой области, что связано с линиями однофононного резонанса (частоты однофононных полос указаны на рис. 2), а также сильной полосой поглощения, связываемой с бозонным пиком.

Низкочастотная динамика неупорядоченных твердых тел отличается от низкочастотной динамики для упорядоченных кристаллов и обладает рядом особенностей, обусловленных „избыточной“ (относительно дебаевской) плотностью колебательных состояний [14–19]. Такой характер поведения плотности колебательных состояний характерен для сильно неупорядоченных систем: аморфных, стеклообразных твердых тел, а также полимеров. В тройных таллиевых халькогенидах группы также наблюдается аналогичная особенность, которая указывает на неупорядоченный характер кристаллической структуры этих материалов. „Избыточная“ плотность колебательных состояний связывается с появлением низкочастотной моды (бозонный пик) в инфракрасных и рамановских спектрах [16,17].

Общепризнано, что эти моды, которые проявляются на частотах ниже фононных, вызваны существованием квазилокальных колебательных мод [13]. Природа этих мод в настоящее время широко обсуждается. Ряд авторов считает, что указанные моды представляют собой локальные колебания структурных образований: фракталов, доменов, нанонеоднородностей топологической неупорядоченности [15–19]. Другие приписывают их коррелированным колебаниям молекулярных кластеров. Рассматривается связь бозонного пика с релаксационными свойствами стеклообразных твердых тел [17].

Исследования физических свойств кристаллов слоистых тройных халькогенидов таллия с общей формулой $A^3B^3C_2^6$ обнаруживают особенности, характерные для сильно неупорядоченных систем. Среди них следует отметить:

- 1) прыжковый характер проводимости, описываемой в моттовском приближении, которое, как известно, было разработано для аморфных систем;
- 2) наличие суперионной проводимости и S -образные и вольт-амперные характеристики, которые наблюдаются в сильно дефектных или легированных полупроводниках;
- 3) широкие температурные области релаксационного поведения диэлектрических спектров, описываемые соотношениями Фогеля–Фулчера (такое поведение характерно для сильно разупорядоченных систем);
- 4) наличие множества политипных модификаций и смеси политипов, что приводит к псевдотетрагональному поведению моноклинных кристаллов (в частности, наблюдаются изотропные оптические спектры в плоскости спаянности);
- 5) широкие температурные области с несоизмеримыми сверхструктурными трансляциями, обнаруживаемые при нейтронодифракционных и рентгеноструктурных исследованиях;

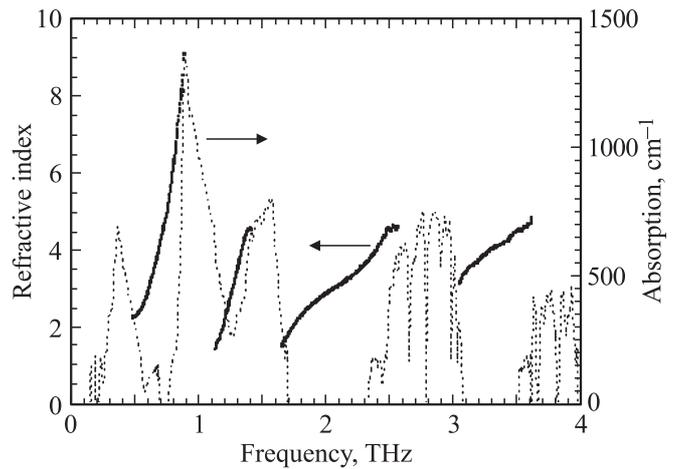


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента преломления (сплошные кривые) и поглощения (пунктир) кристалла TlInS_2 в поляризации $E \perp c$.

б) экспериментальные исследования плотности фононных состояний кристаллов TlSe в области упругих колебаний (выполненные методами неупругого некогерентного рассеяния нейтронов), дают несколько завышенные значения по сравнению с расчетными (полученными как в приближении жестких ионов, так и при расчетах, выполненных из первых принципов).

Следует отметить также, что кристаллы семейства $A^3B^3C_2^6$ обладают широкой областью гомогенности [2]. Согласно диаграмме состояния, коэффициент сегрегации в области гомогенности меньше единицы. Поэтому при выращивании монокристаллов существует большая вероятность отклонения их состава от стехиометрии, т. е. в составах на основе TlInS_2 существует температурный интервал между точками ликвидуса и солидуса. Это, по всей видимости, является причиной одномерного неупорядоченного характера структуры этих материалов: возникновения политипов, смеси политипов и несоизмеримых и сверхструктур в кристаллах семейства TlInS_2 . Таким образом, внутрислоевая структура этих кристаллов соответствует стехиометрии, однако существуют варианты стыковки слоев. Подтверждением этого предположения могут служить наблюдаемые в нейтронодифракционных спектрах несоизмеримые сверхструктуры, которые, как известно, можно представить как чередующиеся соизмеримые и разупорядоченные области.

Таким образом, кристаллы семейства TlInS_2 имеют мезоскопическую структуру с периодически чередующимися соизмеримыми (commensurate) и разупорядоченными (discommensurate) слоями. Эти кристаллы образуют обширное семейство тройных слоистых полупроводников. Характерной особенностью таких слоистых кристаллов является богатый низкоэнергетический спектр (относительно фононных частот), вызванный колебанием тяжелых трансляционно-неэквивалентных слоев, связанных между собой операцией инверсии. Наличие

такого большого числа универсальных закономерностей, характерных для неупорядоченных систем и наблюдаемых в кристаллах семейства $TlInS_2$, позволяет сделать заключение, что они основаны на общих особенностях строения этих материалов. Соединения семейства $TlInS_2$ не просто являются „плохими“ кристаллами или аморфными системами; скорее всего, мы имеем дело с топологически неупорядоченными мезоскопическими структурами с характерным пространственным масштабom. При этом „хаос“ в таких системах не абсолютный, а как показывают эксперименты по нейтронно и рентгеновской дифракции, колебательным спектрам (рамановское рассеяние, инфракрасное поглощение, неупругое когерентное рассеяние нейтронов), периодичность в расположении атомов сохраняется (трансляционная упорядоченность) в пределах нескольких координационных сфер, а далее она нарушается.

4. Заключение

Таким образом, исследуемый класс соединений следует отнести к топологически неупорядоченным твердым телам, неупорядоченность которых проявляется на уровне топологии их слоистой (или цепочечной) подсистемы, т.е. пространственного (геометрического) размещения структурных комплексов (слоев и цепочек), которые и ответственны за низкочастотную динамику этих материалов.

Список литературы

- [1] D. Muller, H. Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 3, 258 (1978).
- [2] Р.М. Садарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджаров, Н.А. Эюбова, Т.С. Мамедов. *Неорган. материалы* **39**, 4, 406 (2003).
- [3] Н.А. Алиева, А.И. Наджафов, Т.Г. Мамедов, Н.А. Эюбова. *Transact. ANAS. Ser. Phys.-Techn. and Mathem. Physics and Astronomy* **33**, 5, 41 (2013).
- [4] M. Bernier, F. Garet, L.-J. Coutaz. *IEEE Trans. Terahertz. Sci. Technol.* **3**, 3, 295 (2013).
- [5] L. Duvillaret, F. Garet, J.-L. Coutaz. *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 3, 452 (2000).
- [6] L. Duvillaret, F. Garet, J.-F. Roux, J.-L. Coutaz. *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* **7**, 4, 615 (2001).
- [7] J.-L. Coutaz, M. Bernier, F. Garet, S. Joly, Y. Miyake, H. Minamide, E. Lheurette, D. Lippens. *Terahertz Sci. Technol.* **7**, 2, 53 (2014).
- [8] R.M. Sardarly, G. Garet, M. Bernier, J.-L. Coutaz. In: *Terahertz and mid infrared radiation. Detection of explosives and CBRN (using terahertz / Eds M. Pereira, O. Shulika. Springer. The Netherlands (2014). P. 129.*
- [9] R. Sardarly, O. Samedov, A. Abdullayev, F. Salmanov, A. Urbanovich, F. Garet, J.-L. Coutaz. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 05FC09 (2011).
- [10] A.M. Panich, R.M. Sardarly. *Physical properties of the low dimensional A^3B^6 and $A^3B^6C_2$ compounds.* Nova Sci. Publ., Inc., N. Y. (2010). 287 p.
- [11] N.M. Gasanly, A.F. Goncharov, N.N. Melnik. *Phys. Status Solidi B* **116**, 2, 427 (1983).
- [12] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. *Нейтроннографическое исследование кристалла $TlInS_2$.* Препринт № 886. ФТИ, Л. (1984). 12 с.
- [13] Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, B.S. Kulbuzhev, V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Volkov, Yu.I. Yuzyk. *Phys. Status Solidi B* **153**, 2, 529 (1989).
- [14] В.К. Малиновский. *ФТТ* **41**, 4, 808 (1999).
- [15] И.А. Рыжов. *ФТТ* **44**, 12, 2229 (2002).
- [16] B. Grillet, J. Guissani. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 12, 3401 (1997).
- [17] И.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. *УФН* **163**, 5, 119 (1993).
- [18] S.D. Bembenek, B.B. Laird. *J. Chem. Phys.* **114**, 5, 2340 (2001).
- [19] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков. *ФТТ* **36**, 8, 2241 (1994).