

# АНАЛІЗ СТРУКТУРИ ТА СИМЕТРІЯ НОРМАЛЬНИХ КОЛИВАНЬ $\text{TlGaSe}_2$

О.М. Хмара

Кафедра оптики

Проаналізовано структуру, визначено властиву групу та проведено розгляд нормальних коливань в особливих точках зони Бріллюена для кристалу  $\text{TlGaSe}_2$ . В парафазі даний матеріал описується в групі  $C_{12}/c_1$ , аналіз характеристик -  $A_u(y)+B_u(x)+B_u(z)$ , та жорсткоколивних оптичних  $A_g+2B_g$  коливань для точки  $\Gamma$  зони Бріллюена.

Напівпровідники  $\text{TMX}_2$  ( $M = \text{Ga, In, X} = \text{Se, S}$ ) належать до групи шаруватих структур та структур ланцюгового типу [1-9].

Згідно літературних даних кристали  $\text{TlGaSe}_2$  при кімнатній температурі належать до моноклінної сингонії (просторова група  $C_{2h}/c$ , по Шенфлісу –  $C_{2h}^6$ ). Елементарна комірка складається з  $Z=16$  формульних одиниць, а її параметри наступні:  $a = 10.772 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.771 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.636 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.6^\circ$  [3, 5]. Як слідує з роботи [10], вибір кристалографічної елементарної комірки є таким, що просторова група в міжнародних таблицях позначається як  $C_{12}/c_1$ . В цій комірці ведучою є вісь  $b$  (рис.1). Головні елементи зазначеної просторової групи це:  $\{E/0\}$ ,  $\{C_{2y}/a_3/2\}$ ,  $\{I/0\}$ ,  $\{\sigma/a_3/2\}$ . Базові вектори фізичної елементарної комірки, яка в 2 рази менша за об'ємом від кристалографічної, є наступними:  $\vec{a}_1 = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$ ;  $\vec{a}_2 = \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2}$ ;  $\vec{a}_3 = \vec{c}$ . У косокутній системі координат базові вектори записуються так:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0\right); \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0\right); \vec{a}_3 = (0, 0, c) \text{ [5, 11].}$$

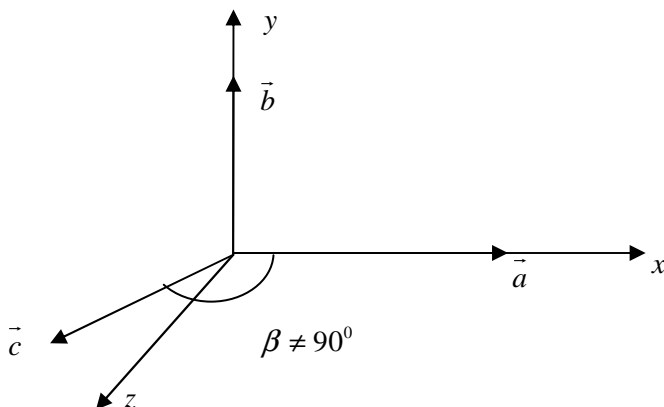


Рис.1. Параметри кристалографічної елементарної комірки для просторової групи  $C12/c1$ .

Кристалічна структура шаруватих кристалів  $TlGaSe_2$  характеризується металево-халькогенідними шарами, які утворюються тетраедрами  $GaSe_4$ , що з'єднані в кутах [3, 5]. Для кристалу  $TlGaSe_2$  середня відстань  $Ga-Se$  складає  $2.39 \text{ \AA}$ , а кут  $Se-Ga-Se$  складає  $109.5^\circ$  [с]. Одновалентні іони  $Tl$  розташовані в тригональних призматичних порожнинах між металево-халькогенідними шарами лінійно вздовж напрямків  $[110]$  та  $[1\bar{1}0]$ . В фізичній елементарній комірці знаходяться атоми двох нееквівалентних шарів, що повернуті між собою на кут  $90^\circ$ , і з'єднані іонами  $Tl^{1+}$ . У кожній фізичній елементарній комірці разом містяться 32 атоми: 8 атомів  $Tl$ , 8 –  $Ga$ , 16 –  $Se$ . Координати атомів в частинах  $a, b, c$  представлені в таблиці [10].

## Координати атомів

Атом	$x$	$y$	$z$
Tl(1)	0.4647(6)	0.3109(5)	0.1140(9)
Tl(2)	0.2844(4)	0.0623(5)	0.3864(8)
Ga(1)	0.100(1)	0.191(2)	0.162(2)
Ga(2)	0.145(1)	0.438(1)	0.339(2)
Se(1)	0	0.054(2)	0.25
Se(2)	0	0.574(1)	0.25
Se(3)	0.207(1)	0.062(1)	0.071(2)
Se(4)	0.262(1)	0.310(1)	0.252(2)
Se(5)	0.048(2)	0.312(1)	0.438(3)

Базові вектори в оберненому просторі  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ , записані в декартовій системі координат [12], можуть бути одержані для нашого випадку, якщо здійснити в них циклічну перестановку в оберненому напрямку як індексів, так і координат. В книзі [12] представлено особливі точки зони Бріллюена, для декотрих з яких будемо розглядувати нормальні коливання, зокрема, в точках  $\vec{k}_6 = 0$ ,  $\vec{k}_8 = \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$

$$\text{і } \vec{k}_9 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3).$$

У результаті рентгеноструктурних та нейтроннографічних досліджень кристалів  $\text{TlGaSe}_2$  показано, що низькотемпературна сегнетоелектрична фаза має чотирикратно-співмірну структуру; перехід із неспівмірної у співмірну фазу пов'язаний з конденсацією м'якої моди при  $q_c = (0, 0, 0.25)$  [13, 14]. Перехід у неспівмірну фазу супро-

воджується з конденсацією м'якої моди в точці зони Бріллюена, що характеризується  $q = (0.02, 0.02, 0.25)$ .

Результати детальних досліджень температурних залежностей діелектричної проникності  $\epsilon$  свідчать про існування ряду аномалій  $\epsilon(T)$  при температурі  $T_i \sim 116$  К, що відповідає ФП із параелектричної у неспівмірну і при  $T_c \sim 107$  К – у співмірну сегнетоелектричну фазу, у якій вектор спонтанної поляризації ( $P_s$ ) лежить у площині шару [13, 15].

У роботі [14] було вивчено вплив гідростатичного тиску на поведінку діелектричної проникності кристалів  $\text{TlGaSe}_2$  та побудовано  $(p, T)$ – діаграму в діапазоні тисків ( $p_{\text{атм}} \leq p \leq 660$  МПа). Встановлено, що у вказаному діапазоні тисків структурних фазових переходів, зумовлених дією гідростатичного тиску не спостерігається.

Необхідно відмітити, що згідно роботи [16] при охолодженні об'єм елементарної комірки змінюється неперервно, параметр ґратки  $b$  ( $b \equiv a$ ) при температурі 107 К стрибкоподібно збільшується, а параметр ґратки  $c$  стрибкоподібно зменшується. У сегнетоелектричній фазі кристал відноситься до просторової групи  $Cc$  [16], зміна симетрії відбувається за рахунок зміщення атомів в площині  $ab$ .

Розглянемо далі симетрію нормальних коливань кристалу  $\text{TlGaSe}_2$ . З цією метою побудуємо т.зв. механічне зображення використовуючи формули [17]:

$$\chi_{\vec{k}}(\alpha/\vec{a}) = (1 + 2 \cos \varphi) \sum_{\vec{R}_n} n_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\vec{R}_n}, \alpha = C(\varphi);$$

$$\chi_{\vec{k}}(\alpha/\vec{a}) = (-1 + 2 \cos \varphi) \sum_{\vec{R}_n} n_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\vec{R}_n}, \alpha = S(\varphi);$$

де  $n_{\vec{R}_n}$  – число атомів, які не змінили свого номера в елементарній комірниці, або перейшли з тим самим номером в

іншу елементарну комірку, визначену вектором трансляції  $\vec{R}_n$ .

Нижче приведемо також таблицю незвідних зображень групи  $C_{12/c1}$  (по Шенфлісу –  $C_{2h}^6$ ) для точок  $\vec{k}_6 = 0$ ,  $\vec{k}_8 = \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$  і  $\vec{k}_9 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$ .

$\vec{k}_6 = 0$	{E/0}	{C <sub>2y</sub> /a <sub>3</sub> /2}	{I/0}	{σ/a <sub>3</sub> /2}
τ <sub>1</sub> , A <sub>g</sub>	1	1	1	1
τ <sub>2</sub> , A <sub>u</sub>	1	1	-1	-1
τ <sub>3</sub> , B <sub>g</sub>	1	-1	1	-1
τ <sub>4</sub> , B <sub>u</sub>	1	-1	-1	1
χ <sub>мех</sub>	96	-4	0	0

В цій таблиці приведені також характери звідного механічного зображення. Легко бачити, що це механічне зображення можна розкласти на незвідні або  $\chi_{\text{мех}} = 23A_g + 23A_u + 25B_g + 25B_u$ .

Проведемо розрахунок механічного зображення для  $\vec{k}_8 = \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$  (в наших позначеннях):

$\vec{k}_8 = \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$	{E/0}	{I/0}
τ <sub>1</sub>	1	<i>i</i>
τ <sub>2</sub>	1	- <i>i</i>
χ <sub>мех</sub>	96	0

Розкладаючи механічне зображення на незвідні, одержимо:  $\chi_{\text{мех}} = 48(\tau_1 + \tau_2)$ .

Проведемо аналогічний розрахунок механічного зображення для  $\bar{k}_9 = \frac{1}{2}(\bar{b}_1 + \bar{b}_2 + \bar{b}_3)$ :

$\bar{k}_9 = \frac{1}{2}(\bar{b}_1 + \bar{b}_2 + \bar{b}_3)$	{E/0}	{C <sub>2y</sub> /a <sub>3</sub> /2}	{I/0}	{σ/a <sub>3</sub> /2}
τ напружене	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
χ <sub>τ</sub>	2	0	0	0
χ <sub>мех</sub>	96	0	0	0

Розрахунок механічного зображення показує, що в розглядуваній точці механічне зображення розпадається на 48 двовірних незвідних зображень:  $\chi_{\text{мех}}=48 \chi_{\tau}$ .

Аналогічно можуть бути розрахована симетрія нормальних коливань для інших особливих точок зони Брілюена (комбінацій векторів  $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$ ).

У літературі [5] приведені дані симетрійного опису коливань тільки в точці Γ і наші результати для цієї точки з ними співпадають. З них 3 акустичні коливання – це  $A_u(y)+B_u(x)+B_u(z)$ , 3 жорсткоколивні оптичні – це  $A_g+2B_g$ . В ІЧ-спектрах повинні спостерігатися оптичні моди з симетрією  $A_u$  і  $B_u$ , а в Раманівських спектрах із симетрією  $A_g$  і  $B_g$ .

Автор висловлює вдячність професору Берчі Д.М. та аспірантові Гомонною О.О. за цінні вказівки та допомогу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Panich A. M. Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors / A. M. Panich // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, № 29. – P. 293202-1–293202-42.

2. Muller D. Zur Struktur ternärer Chalkogenide des Thalliums mit Aluminium, Gallium und Indium, XXI / D. Muller, F. E. Poltmann, H. Hahn // Z.Naturforsch.– 1974.– B.29.– P. 117-118.
3. Muller D. Zur structure des  $\text{TlGaSe}_2$  / D. Muller, H. Hahn // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1978. – B. 438. – P. 258–272.
4. Gasanly N. M. Raman Studies of Layer  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\beta\text{-TlInS}_2$  and  $\text{TlGaSe}_2$  Crystals. / N. M. Gasanly, B.N. Mavrin, K.E. Sterin, V.I. Tagirov, Z. D. Khalafov // Physica Status Solidi (b). – 1978. – V. 86. – p.K49-K53.
5. Henkel W. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$ ,  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$  / W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.G. Schnering // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26, № 6. – P. 3211-3221.
6. Gasanly N. M. Optical Phonons and Structure of  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  and  $\text{TlInS}_2$  Layer Single Crystals / N. M. Gasanly, A. F. Goncharov, N. N. Melnik, A. S. Ragimov, V. I. Tagirov // Physica Status Solidi (b). – 1983. – V.116. – P. 427-443.
7. Nurov Sh. Vibrational Spectra of  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{S}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_2$  Crystals in The Vicinity of Phase Transitions / Sh. Nurov, V. M. Burlakov, E. A. Vinogradov, N. M. Gasanly, B. M. Dzhavadov // Physica Status Solidi (b). – 1986. – V. 137 – P. 21-32.
8. Kashida S. Neutron scattering study of the structural phase transitions in  $\text{TlGaSe}_2$  / S. Kashida, Y. Kobayashi // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – V.32, №2. – P. 840-843.
9. Kashida S. X-ray study of the incommensurate phase of  $\text{TlInS}_2$  / S. Kashida, Y. Kobayashi // Journal of Physics-Condensed Matter. – 1999. – V. 11, № 4 – P. 1027-1035.
10. G.E.Delgado, A.J.Mora and all. Cryst. Res. Technol. vol. 42, N.7, P.663-666(2007).

11. Гашимзаде Ф. М. Диэлектрическая проницаемость  $\text{TlGaSe}_2$  в несоразмерной фазе / Ф. М. Гашимзаде, Б. Р. Гаджиев, К. Р. Аллахвердиев, Р. М. Сардарлы, В. Я. Штейншрайбер // ФТТ.– 1985. – Т. 27, №8. – С. 2286-2290.
12. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. – М: Наука, 1986. – 367 с.
13. McMorrow D. F. The structure of the paraelectric and incommensurate phases of  $\text{TlGaSe}_2$  / D. F. McMorrow, R. A. Cowley, P. D. Hatton, J. Banys // J. Phys.: Cond. Matter. – 1990. – V.2. – P. 3699-3712.
14. Вахрушев С. Б. Несоразмерный фазовый переход в кристалле  $\text{TlInS}_2$  / С. Б. Вахрушев, В. В. Жданова, Б. Е. Квятковский и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 39, № 6. – С. 245-247.
15. Гомоннай О. О. Барична поведінка діелектричної проникності в кристалах  $\text{TlGaSe}_2$  / О. О. Гомоннай, М. Ю. Риган, І. Ю. Роман, П. П. Гуранич, О. Г. Сливка // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2008. – № 4. – С. 36-40.
16. Hochheimer H. D. Study of the ferroelectric phase transition of  $\text{TlGaSe}_2$  by dielectric, calorimetric infrared and X-ray diffraction measurements / H. D. Hochheimer, E. Gmelin, W. Bauhofer, C. von Schnering-Schwarz, H. G. von Schnering, J. Ihringer, W. Appel // Z. Phys. B. – 1988. – V. 73. – P. 257-263.
17. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. – М: Госиздат, 1957. – 354 с.