

УДК 537.226 : 536.42

© 1991

## УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$

Ю. В. Илсавский, В. М. Стернин, Р. А. Сулейманов, Ф. М. Салаев,  
М. Ю. Сеидов

Исследованы температурные зависимости скоростей распространения и поглощения ультразвуковых волн в слоистых полупроводниках  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ . Полученные результаты интерпретированы на основе представлений о существовании в указанных кристаллах фазовых переходов в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу через промежуточную несоразмерную.

В температурных зависимостях диэлектрических, оптических и тепловых свойств слоистых полупроводников  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  [1-6] обнаруживаются аномалии, которые интерпретируются в предположении о существовании в этих кристаллах фазовых переходов (ФП) в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу через промежуточную несоразмерную.

Согласно структурным данным [7], кристаллы  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  при комнатной температуре имеют моноклинную структуру и описываются пространственной группой симметрии  $C_{2h}^6$  (оси  $a \approx b$  моноклинной ячейки лежат в плоскости слоев, ось  $c$  составляет небольшой угол с направлением нормали к слоям).

По данным нейтронографических исследований, несоразмерная фаза, существующая в интервале температур 214—200 К ( $TlInS_2$ ) и 120—107 К ( $TlGaSe_2$ ), характеризуется вектором модуляции  $q_{inc} = (\delta, \delta, 0.25)$ . Сегнетоэлектрический ФП сопровождается учетверением периода элементарной ячейки в направлении оси  $c$ ; возникающая в результате перехода в сегнетофазу поляризация лежит в плоскости слоев [8-10].

Из совокупности имеющихся экспериментальных данных [11] следует вывод о более сложной, чем было изложено выше, последовательности ФП в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ . Наблюдение сегнетоэлектрической мягкой моды, температурное поведение диэлектрической восприимчивости указывают на то, что и природа ФП в этих кристаллах остается не вполне ясной [12-14].

В настоящей работе приводятся результаты ультразвуковых (УЗ) исследований ФП в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  с целью получения дополнительных данных о природе ФП в этих кристаллах.

Подробный теоретический анализ ФП в кристаллах  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ , основанный на факте существования ФП в несоразмерную фазу, с последующим переходом в соразмерную с учетверением периода элементарной ячейки вдоль оси  $c$  приведен в [15]. Не выписывая полностью выражение для свободной энергии [15], укажем вид наиболее важных, на наш взгляд, инвариантов, составленных из компонент параметра порядка и тензора деформации

$$\begin{aligned} \eta_1 \eta_2 (a_1 u_{xx} + a_2 u_{yy} + a_3 u_{zz} + a_4 u_{xx}) + \eta_1 \eta_2 (b_1 u_{xx}^2 + b_2 u_{yy}^2 + b_3 u_{zz}^2 + \\ + b_4 u_{xy}^2 + b_5 u_{xz}^2 + b_6 u_{yz}^2) + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

$\eta_1, \eta_2$  — компоненты параметра порядка; оси  $x$  и  $y$  лежат в плоскости слоев; ось  $z$  перпендикулярна слоям.

Согласно существующим представлениям [16], инварианты, линейные по деформации, должны приводить к скачкообразному уменьшению скорости УЗ волн и возрастанию затухания вблизи  $T_i$  (температура перехода в несоизмерную фазу), а инварианты квадратичные по деформации, — только к изменению наклона в температурной зависимости скорости.

В [17, 18] было указано на необычное температурное поведение скорости поперечной волны в кристаллах  $K_2SeO_4$ ,  $RbZnCl_4$  и  $K_2ZnCl_4$ , заключающееся в уменьшении скорости с понижением температуры начиная с  $T_i$  и достижении минимума при  $T_c$  (температура перехода в соизмерную фазу). В [19–21] такое поведение было описано с учетом инвариант  $\sim \rho^3 u_{xz} \cos 3\varphi$  (в кристаллах  $K_2SeO_4$  и др. ФП сопровождается утроением элементарной ячейки;  $\rho, \varphi$  — компоненты параметра порядка в полярной системе координат).

Аналогичный инвариант в случае  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  имеет вид  $\sim \rho^4 (c_1 u_{xy} + c_2 u_{yz}) \cos 4\varphi$ . В [15] получено выражение для температурной зависимости упругих постоянных  $C_{66}$  и  $C_{44}$  в интервале температур  $T_i \div T_c$ , обусловленное наличием такого инварианта

$$C_{66} = C_{66}^0 / [1 - \text{const} (E(k)/K(k) - 1)], \quad (2)$$

$C_{66}^0$  — величина модуля упругости в точке  $T_i$ ;  $K(k)$  и  $E(k)$  — полные эллиптические интегралы I и II рода соответственно. Зависимость от температуры определяется параметром  $k$  из выражения

$$(T_i - T) = (T_i - T_c) [k/E(k)]^{1/3}. \quad (3)$$

Согласно (2), (3), скорости поперечных волн, соответствующих деформациям  $u_{xy}$  и  $u_{yz}$ , должны уменьшаться с понижением температуры от  $T_i$  и достигать минимума при  $T_c$ . Для этих же волн должны наблюдаться особенности в температурной зависимости затухания [22].

Учитывая, что структура кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  близка к тетрагональной, можно ожидать проявления следующих особенностей в температурной зависимости скоростей УЗ волн. Скорости продольных волн, распространяющихся вдоль слоев  $L$  ( $\mathbf{q} \parallel$  слоям) и перпендикулярно им  $L$  ( $\mathbf{q} \perp$  слоям), могут испытывать скачок вблизи  $T_i$  с последующим изменением наклона. Температурные зависимости скоростей поперечных волн, распространяющихся перпендикулярно слоям  $T$  ( $\mathbf{q} \perp$  слоям) и вдоль слоев и поляризованных перпендикулярно слоям  $T_{\perp}$  ( $\mathbf{q} \parallel$  слоям), должны быть идентичными и характеризоваться изменением наклона вблизи  $T_i$ .

В температурной зависимости скорости поперечной волны, распространяющейся в плоскости слоев и поляризованной в той же плоскости  $T$  ( $\mathbf{q} \parallel$  слоям), может наблюдаться необычное температурное поведение, заключающееся в уменьшении величины скорости с понижением температуры от  $T_i$  с достижением минимума вблизи  $T_c$ .

Температурные зависимости скоростей УЗ волн определялись методом наложения эхо-импульсов [23] в области 80–300 К. Затухание измерялось по экспоненциальному спаду амплитуд в серии отраженных эхо-импульсов. Точность измерений относительных изменений скоростей  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ . Измерения проводились на частоте 30 МГц, скорость изменения температуры 0.3–0.5 К/мин. Изучались скорости распространения и поглощения продольных и поперечных УЗ волн вдоль слоев и перпендикулярно им.

Результаты измерений  $v(T)/v_0$  ( $v_0$  — величина скорости при комнатной температуре) представлены на рис. 1. Анализ полученных данных проведен для каждого типа волн отдельно.

В  $TlInS_2$  скорость продольной волны, распространяющейся перпендикулярно слоям  $v_L$  ( $\mathbf{q} \perp$  слоям), при понижении температуры от 300 К несколько растет, резко понижаясь в области 215–210 К, образуя при 210 К четкий минимум. Ниже 210 К  $v_L$  ( $\mathbf{q} \perp$  слоям) растет линейно до 196 К. В области 196–190 К наблюдается небольшая аномалия, характеризую-

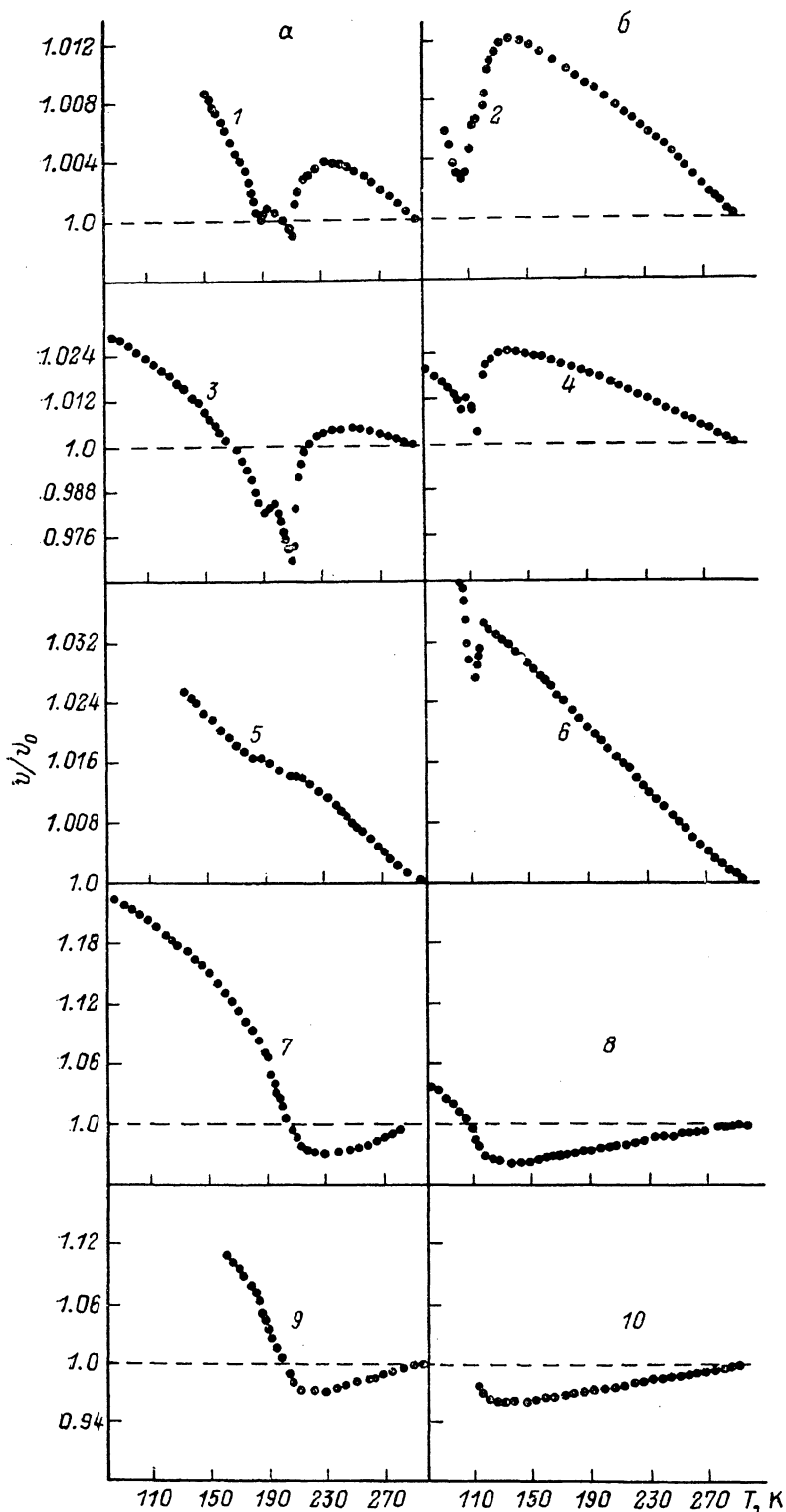


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей распространения УЗ волн в слоистых кристаллах  $\text{TlInS}_2$  (а) и  $\text{TlGaSe}_2$  (б).

$v_L$  ( $q \parallel$  слой):  $v_0 = 2.9 \cdot 10^5$  см/с (1),  $3.15 \cdot 10^5$  (2);  $v_L$  ( $q \perp$  слой):  $v_0 = 2.6 \cdot 10^5$  (3, 4);  $v_f$   $q \parallel$  слой):  $v_0 = 1.1 \cdot 10^5$  (5),  $1.4 \cdot 10^5$  (6);  $v_f$  ( $q \perp$  слой):  $v_0 = 0.7 \cdot 10^5$  (7),  $0.78 \cdot 10^5$  (8);  $v_f \perp$  ( $q \parallel$  слой):  $v_0 = 0.65 \cdot 10^5$  (9),  $0.92 \cdot 10^5$  (10).

щаяся температурным гистерезисом  $\sim 2$  К. Ниже 190 К  $v_L$  ( $q \perp$  слоям) вновь растет линейно, вблизи 180 К наблюдается излом.

В температурной зависимости затухания волны  $L$  ( $q \perp$  слоям) наблюдается пик при 210 К (рис. 2).

В  $TlGaSe_2$  поведение волны  $L$  ( $q \perp$  слоям) аналогично вышеописанному для  $TlInS_2$ . Вплоть до 115 К ( $T_i$ )  $v_L$  ( $q \perp$  слоям) растет с понижением температуры, при 115 К наблюдается резкий отрицательный скачок. При дальнейшем понижении температуры  $v_K$  ( $q \perp$  слоям) линейно растет до 108 К. В области 107–108 К ( $T_c$ ) наблюдается аномалия. Ниже 107 К  $v_L$  ( $q \perp$  слоям) растет линейно, при 100 К наблюдается излом.

Температурное поведение скорости продольной волны, распространяющейся в плоскости слоев, в обоих кристаллах аналогично поведению волны  $L$  ( $q \perp$  слоям) с той лишь разницей, что аномалии в поведении  $v_L$  ( $q \parallel$  слоям) выражены значительно слабее, чем в случае  $v_L$  ( $q \perp$  слоям). К примеру, величина отрицательного скачка вблизи  $T_i$  составляет в  $TlInS_2$  для  $v_L$  ( $q \perp$  слоям)  $\sim 3.6\%$ , а для  $v_L$  ( $q \parallel$  слоям)  $-0.4\%$ .

В температурной зависимости затухания ( $TlInS_2$ ) волны  $L$  ( $q \parallel$  слоям) наблюдаются пики вблизи  $T_i$  и  $T_c$ .

Температурные зависимости скоростей поперечных волн, распространяющихся

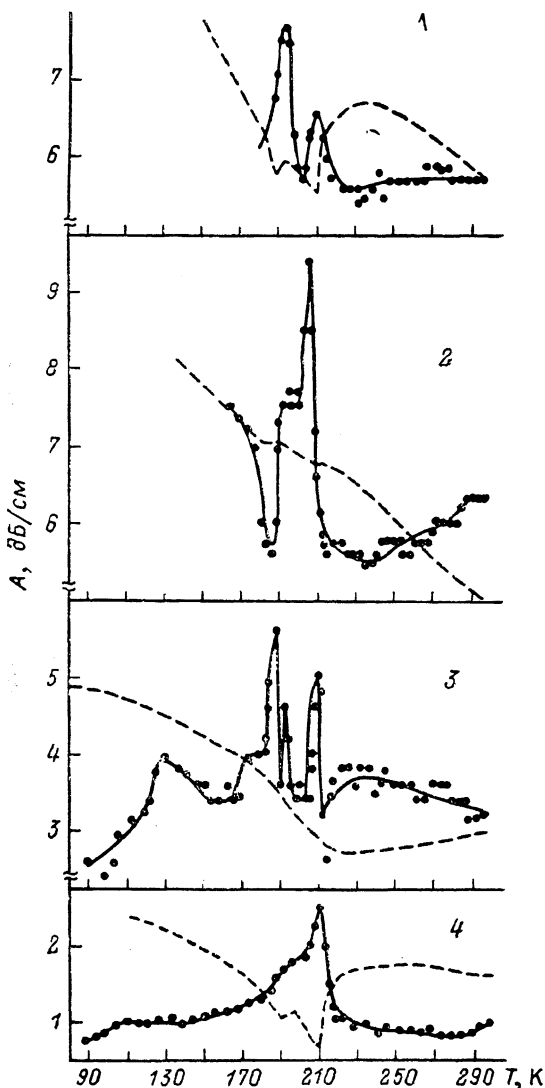


Рис. 2. Температурные зависимости затухания УЗ волн в  $TlInS_2$ .

1 —  $L$  ( $q \parallel$  слоям), 2 —  $T$  ( $q \parallel$  слоям), 3 —  $T$  ( $q \perp$  слоям), 4 —  $L$  ( $q \perp$  слоям). Штриховые линии — температурные зависимости скоростей распространения соответствующих УЗ волн.

в плоскости слоев и поляризованных перпендикулярно им  $v_T^{\perp}$  ( $q \parallel$  слоям) и распространяющихся перпендикулярно слоям  $v_T^{\perp}$  ( $q \perp$  слоям) как в  $TlInS_2$ , так и в  $TlGaSe_2$ , практически совпадают. Из рис. 1 видно, что при понижении температуры от комнатной скорости обоих типов волн уменьшаются вплоть до температур, близких к  $T_i$ , а затем линейно растут. Такое поведение можно интерпретировать как изменение наклона в температурной зависимости скорости поперечной волны при  $T_i$ . Вблизи  $T_c$  в обоих кристаллах наблюдаются небольшие аномалии.

Для обоих типов волн характерен сильный рост скорости с понижением температуры ниже  $T_i$  (в  $TlInS_2$ , к примеру, в интервале 215–90 К  $\Delta v/v_0 \sim 24\%$ ). Наблюдается некоторая разница в величинах скоростей волн  $T$  ( $q \perp$  слоям) и  $T_{\perp}$  ( $q \parallel$  слоям). Температурное поведение затухания характеризуется для указанных волн многочисленными аномалиями, наи-

более интенсивные из которых в  $\text{TlInS}_2$  располагаются вблизи  $T_i$  и  $T_c$  (рис. 2).

Температурная зависимость скорости поперечной волны, распространяющейся в плоскости слоев и поляризованной в той же плоскости  $v_i$  ( $q \parallel$  слоям), существенно отличается от зависимости указанных выше поперечных волн. В обоих кристаллах  $v_i$  ( $q \parallel$  слоям) растет линейно с понижением температуры вплоть до  $T_i$ . Ниже  $T_i$  поведение волны  $v_i$  ( $q \parallel$  слоям) отлично в  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ . В  $\text{TlGaSe}_2$  вблизи  $T_i$   $v_i$  ( $q \parallel$  слоям) начинает резко понижаться с понижением температуры, достигая минимума при  $T_c$ , по аналогии с необычным поведением скорости поперечной волны в кристаллах  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{RbZnCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . Численный расчет температурной зависимости  $v_i$  ( $q \parallel$  слоям), проведенный с помощью выражения (2), показывает хорошее согласие расчетной кривой с экспериментальной, что позволяет сделать вывод об обусловленности указанной зависимости наличием инварианта  $\sim \rho^4 u_{xy} \cos 4\varphi$  в разложении свободной энергии.

В  $\text{TlInS}_2$   $v_i$  ( $q \parallel$  слоям) с понижением температуры не уменьшается, но перестает расти вблизи  $T_i$ , образуя плато в области 214—207 К в температурной зависимости. Аналогичное плато наблюдается в области 190—180 К. В интервале 207—190 К и ниже 180 К  $v_i$  ( $q \parallel$  слоям) меняется линейно.

Как и в  $\text{TlGaSe}_2$ , поведение волны  $T$  ( $q \parallel$  слоям) в  $\text{TlInS}_2$  вблизи  $T_i$  в интервале 214—207 К можно попытаться объяснить действием механизма, обусловленного наличием инварианта  $\sim \rho^4 u_{xy} \cos 4\varphi$ . Однако в этом случае точку 207 К приходится принять за температуру перехода в соразмерную фазу, что не согласуется с  $T_c \approx 200$  К, полученной в многочисленных экспериментах. Принимая во внимание факт наличия пика в температурной зависимости затухания волны  $T$  ( $q \parallel$  слоям) при 207 К, а также пики в той же точке в температурных зависимостях реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости [11], можно предположить, что в  $\text{TlInS}_2$  при 207 К происходит еще один ФП с возникновением полярного состояния.

Таким образом, описанные выше экспериментальные результаты в целом можно описать на основе предположения о существовании в  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  ФП в соразмерную фазу через промежуточную несоразмерную. Возможно, однако, что в  $\text{TlInS}_2$  происходит дополнительный ФП внутри несоразмерной фазы.

Авторы благодарят Б. Р. Гаджиева за плодотворные дискуссии.

#### 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] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3583—3585.
- [3] Burlakov V. M., Yakheev M. R. // Phys. St. Sol. 1989. V. B151. P. 337—346.
- [4] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1274—1276.
- [5] Абдуллаев Н. А., Аллахвердиев К. Р., Беленький Г. Л., Мамедов Т. Г., Сулейманов Р. А., Шарифов Я. Н. // ДАН АзССР. 1985. Т. 41. № 12. С. 24—23.
- [6] Abdullaev N. A., Allahverdiev K. R., Belenkii G. L., Mamedov T. G., Suleimanov R. A., Sharifov Ya. N. // Sol. St. Comm. 1985. V. 53. N 7. P. 601—602.
- [7] Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H. G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 6. P. 3211—3221.
- [8] Вахрушев С. Б., Жданова В. В., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Алиев Р. А., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 6. С. 245—247.
- [9] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. // Препринт ЛФТИ. 1984. № 886. 12 с.
- [10] McMorrow D. F., Cowley R. A., Hutton P. D., Banys J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 16. P. 3699—3712.
- [11] Аллахвердиев К. Р., Салаев Ф. М., Гусейнов С. С., Алекперов О. З., Алиев С. Н. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 1. 174 с.

- [12] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Гасанлы Н. М., Мельник Н. Н., Рябов А. П., Яхьяев М. Р. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1734—1737.
- [13] Виноградов Е. А., Бурлаков В. М., Яхьяев М. Р., Рябов А. П., Мельник Н. Н., Умиров Б. С., Аникьев А. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2847—2851.
- [14] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Торгашев В. И., Широков В. Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3621—3628.
- [15] Гаджиев Б. Р. // Автореф. канд. дисс. Баку, 1986.
- [16] Lemanov V. V. // Ferroelectrics. 1988. V. 78. N 1. P. 163—172.
- [17] Есаян С. Х., Леманов В. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 591—597.
- [18] Hirotsu S., Toyota K., Hamato K. // Ferroelectrics. 1981. V. 36. N 1—4. P. 319—322.
- [19] Санников Д. Г., Головкин В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1117—1123.
- [20] Леманов В. В., Есаян С. Х., Караев А. // ФТТ. 1986. Т. 28 № 6. С. 1683—1389.
- [21] Lemanov V. V., Esayan S. K. // Ferroelectrics. 1987. V. 73. N 1—2. P. 125—144.
- [22] Есаян С. Х. // Препринт ЛФТИ. 1985. № 964. 41 с.
- [23] Аллахвердиев К. Р., Илизавский Ю. В., Мамедов Т. Г., Нейманзаде И. К., Стернин В. М., Сулейманов Р. А., Сеидов М. Ю. // Препринт ИФАН АзССР (Баку). 1988. № 282. 24 с.

Институт физики АН АзССР  
Баку

Поступило в Редакцию  
22 июня 1990 г.