

Влияние политипии на структурные фазовые превращения в кристаллах TlGaSe_2

© Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов*, Г.Л. Исаенко*, Н.Б. Степанищев

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина

* Национальный транспортный университет,
Киев, Украина

E-mail: gololo@ukr.net

(Поступила в Редакцию 20 октября 2008 г.)

Обнаружено существенное влияние политипии на изменения с температурой структуры кристаллической решетки сегнетоэлектрика TlGaSe_2 . В 2С-политипе в отличие от С-политипа в интервале температур $T = 90\text{--}300\text{ К}$ не наблюдается структурный фазовый переход первого рода, приводящий к изменению трансляционной симметрии вдоль оси C , а фазовый переход второго рода, связанный с образованием несоизмерной фазы, происходит при более высокой температуре.

PACS: 61.50.Ks, 77.80.Bh

Сегнетоэлектрик-полупроводник таллий-галлиевый диселенид (TlGaSe_2) принадлежит к слоистым кристаллам, одной из отличительных особенностей которых является наличие политипии. Структура кристаллической решетки TlGaSe_2 была определена в [1] и уточнена в [2]. Ее основу составляют анионные слои, образованные тетраэдрами $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$. Каждый такой комплекс в свою очередь состоит из четырех тетраэдров GaSe_4 , которые размещены вокруг центрального пустого октаэдра и связаны между собой общими атомами Se. Ионы Tl^+ расположены в тригональных пустотах вдоль направлений [110] и $[-110]$, которые параллельны ребрам больших тетраэдров $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$. Два соседних слоя повернуты друг по отношению к другу на угол 90° относительно оси C , перпендикулярной анионным слоям. Минимальная однопакетная структура TlGaSe_2 состоит из двух таких слоев и имеет вдоль оси C размер $c' = 15\text{ \AA}$ (С-политип). Поскольку взаимодействие между слоями осуществляется слабыми силами ван-дер-ваальсовского типа, слоевые пакеты могут легко сдвигаться друг относительно друга.

Согласно [3], политипные модификации кристаллов TlGaSe_2 могут образовываться за счет смещения одного слоя по отношению к ближайшему на расстояние ребра тетраэдра GaSe_4 вдоль ребра большого тетраэдра. При этом образуются политипы, которые различаются количеством слоевых пакетов, т.е. параметром c : c' , $2c'$, $3c'$, $4c'$... Уже в первых работах, посвященных исследованию TlGaSe_2 , отмечалось, что политипия может существенным образом влиять на оптические свойства этих кристаллов [4]. Для С-политипа кристаллов TlGaSe_2 в интервале температур $T = 90\text{--}300\text{ К}$ надежно установлено (с использованием различных экспериментальных методов [5–14], в том числе нейтронографического [5,6] и рентгеноструктурного [7,8]) существование двух структурных фазовых переходов (ФП): ФП второго рода, связанного с образованием при температуре T_i несоизмерной фазы (с волновым вектором $k_i = (\delta; \delta; 0.25)$, где $\delta = 0.02$ — параметр

несоизмерности), и сегнетоэлектрического ФП первого рода, который происходит при температуре T_c и сопровождается учетверением размеров элементарной ячейки вдоль оси C . Величины температур указанных ФП по данным разных авторов несколько различаются и лежат в пределах $T_i = 117\text{--}120\text{ К}$ и $T_c = 107\text{--}110\text{ К}$ [13]. Что касается других политипов, то их физические свойства до настоящего времени целенаправленно не исследовались. Однако еще в [5] сообщалось о том, что в 10С-политипе кристаллов TlGaSe_2 в отличие от С-политипа структурные ФП, связанные с мультипликацией параметра c , в интервале температур $T = 90\text{--}300\text{ К}$ не происходят. Проведенные позднее рентгенографические исследования 8С-политипа кристаллов TlGaSe_2 также не выявили никаких изменений структуры в указанном диапазоне температур [8]. Поэтому для выяснения влияния политипии на структурные фазовые превращения в TlGaSe_2 в интервале температур $T = 90\text{--}300\text{ К}$ были проведены рентгеноструктурные исследования С- и 2С-политипов этих кристаллов.

Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических образцов при отражении от поверхностей естественного скола (001) были получены с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (излучение $\text{Co } K\alpha_{1,2}$, монохроматор Ge (111)). Образцы размещались в стандартной низкотемпературной камере УРНТ-180. Температура поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 К с использованием терморегулятора ВРТ-2 и измерялась медь-константановой термопарой (точностью 0.1 К). Образцы представляли собой пластинки, изготовленные из слитков TlGaSe_2 , выращенных модифицированным методом Бриджмена; их типичный размер $6 \times 8 \times 1\text{ мм}$. Точность определения величины параметра c элементарной ячейки кристаллов была не хуже 0.002 \AA . Более подробно методика обработки дифрактограмм, в частности определения параметра c элементарной ячейки, представлена в [15].

Анализ обзорных рентгеновских дифрактограмм кристаллов TlGaSe_2 позволил выделить образцы двух типов, которые существенно различались по количеству обнаруженных рефлексов типа $(00l)$. Штрихдиаграммы таких образцов представлены на рис. 1. Интенсивности всех структурных линий нормированы на величину интенсивности наиболее сильного рефлекса. Идентификация структурных линий была проведена с учетом результатов [7,8], согласно которым для реальных кристаллов TlGaSe_2 благодаря частичному нарушению порядка упаковки слоев наблюдаются малоинтенсивные рефлексы типа $(00l)$ с нечетными значениями l . Величина параметра c элементарной ячейки для образцов первого типа оказалась равной 15.623 \AA (C -политип), а для второго — 31.259 \AA ($2C$ -политип). При расчетах полагали, что $\beta = 100.06^\circ$ [1].

Температурные зависимости параметра c элементарной ячейки двух политипов кристаллов TlGaSe_2 представлены на рис. 2. Как видно, зависимость $c(T)$ для C -политипа имеет две аномалии: значительный излом при температуре $T = 119 \text{ К}$, который соответствует ФП

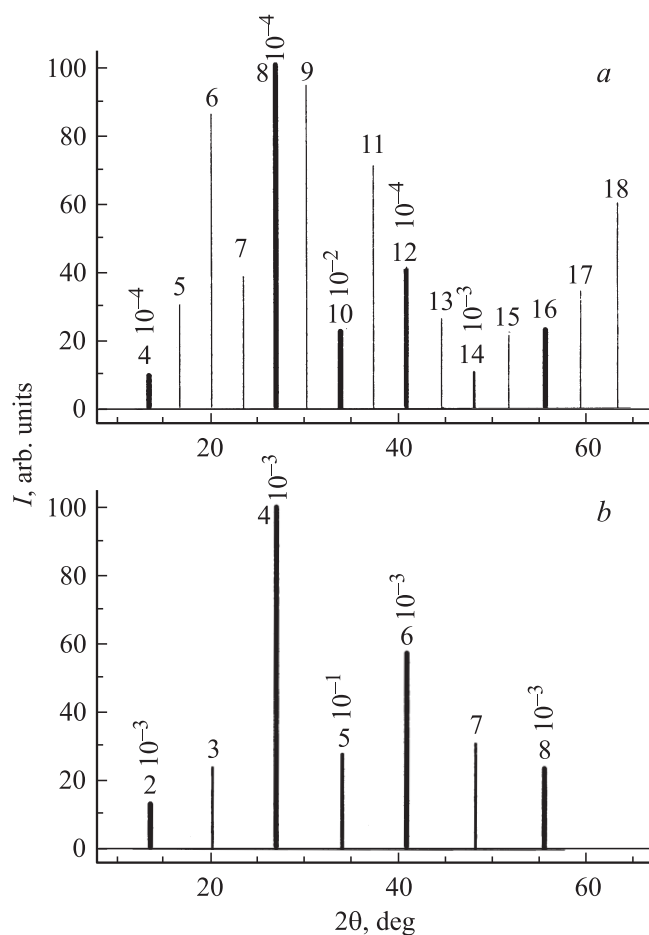


Рис. 1. Штрихдиаграммы отражений $(00l)$ для двух политипов кристаллов TlGaSe_2 при температуре $T = 295 \text{ К}$. a — $2C$ -политип, b — C -политип (числа над линиями соответствуют значениям l).

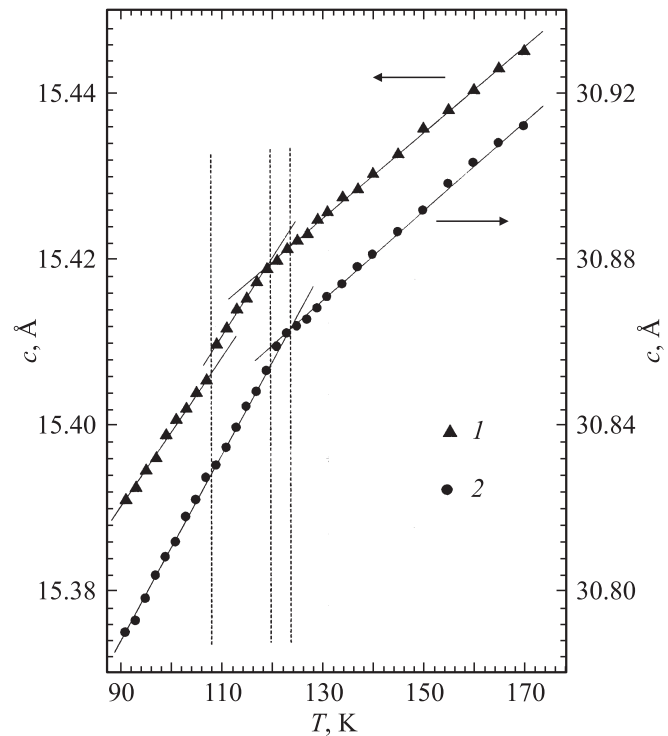


Рис. 2. Температурные зависимости параметра c элементарной ячейки кристаллов TlGaSe_2 , 1 — C -политип, 2 — $2C$ -политип.

второго рода и связан с образованием несоизмерной фазы, а также незначительное скачкообразное изменение величины параметра c ($\Delta c \approx 0.004 \text{ \AA}$) при температуре $T \approx 108 \text{ К}$. Характер последней аномалии подтверждает данные [6–8] о существовании при этой температуре ФП первого рода. Отметим, что для C -политипа температурные зависимости $c(T)$, полученные в режимах охлаждения и нагрева, в пределах точности эксперимента совпадают, т.е. величина температурного гистерезиса для ФП первого рода, происходящего при $T \approx 108 \text{ К}$, не превышает 0.5 К . Этот факт, а также величина изменения параметра c при указанной температуре свидетельствуют о том, что данный переход является слабо выраженным ФП первого рода, что согласуется с результатами [9].

Для $2C$ -политипа кристаллов TlGaSe_2 в интервале температур $T = 90\text{--}300 \text{ К}$ никаких скачкообразных изменений величины параметра c не обнаружено, выявлено лишь изменение угла наклона зависимости $c(T)$, происходящее при температуре $T \approx 124 \text{ К}$ (рис. 2). Следовательно, для этого политипа в указанном интервале температур зарегистрированы признаки существования только ФП второго рода, тогда как аномалии, характерные для ФП первого рода, не наблюдались. При этом, как и для C -политипа, зависимости $c(T)$, полученные в режиме охлаждения (до температуры $T = 90 \text{ К}$) и последующего нагрева до комнатной температуры, практически не различаются.

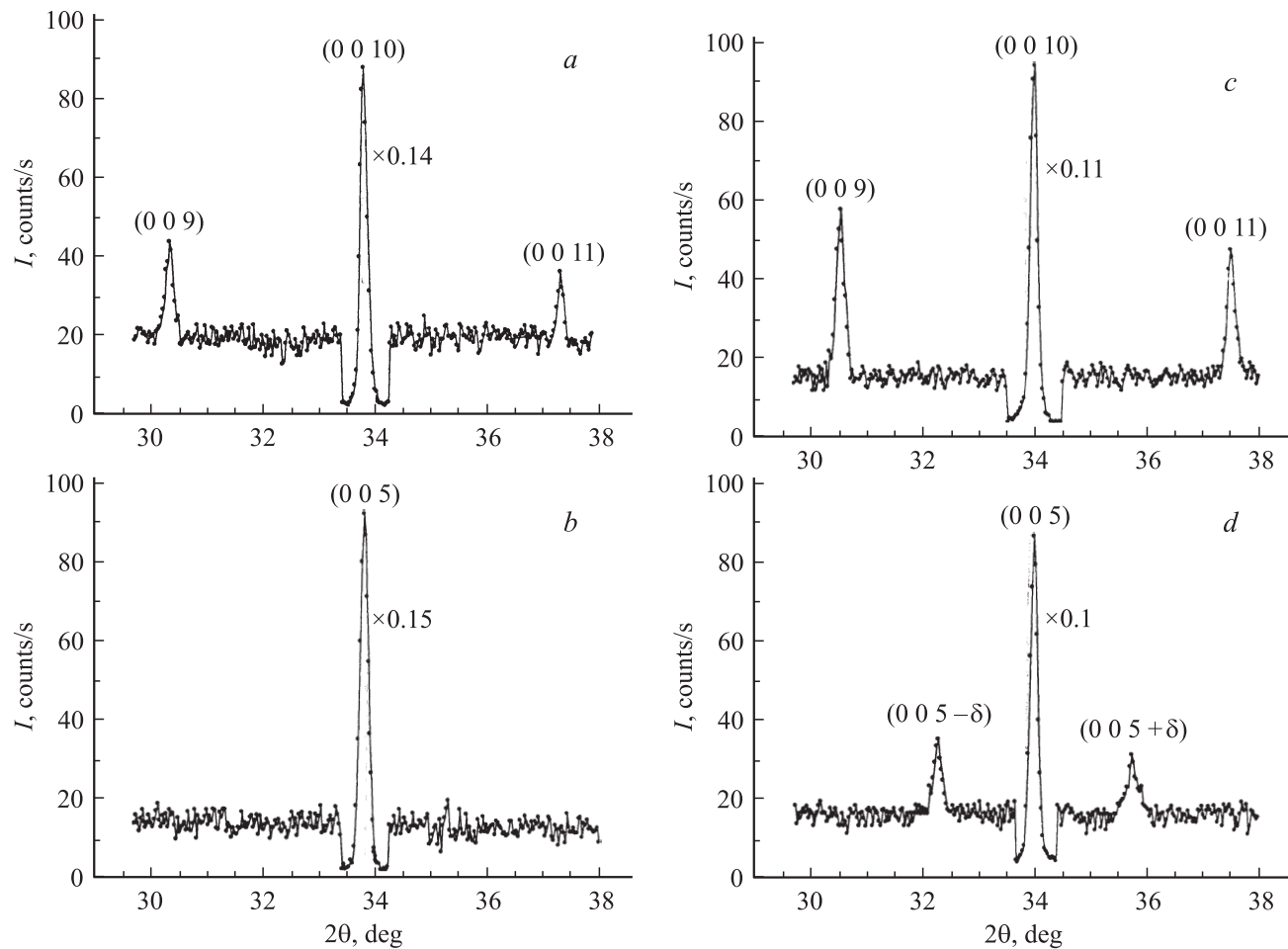


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм кристаллов TlGaSe_2 для отражений $(00l)$ при температурах $T = 295$ К (*a, b*) и 95 К (*c, d*). *a, c* — $2C$ -политип, *b, d* — C -политип.

Таким образом, характер полученных зависимостей $c(T)$ для двух политипов кристаллов TlGaSe_2 позволяет говорить о существенных различиях в процессах перестройки их кристаллической структуры при изменении температуры. В пользу этого свидетельствуют и дифрактограммы отражений $(00l)$ для этих кристаллов. В частности, на рис. 3 представлены фрагменты таких дифрактограмм в области максимумов (005) для C -политипа и (0010) для $2C$ -политипа, полученные при температурах $T_1 = 295$ К и $T_2 = 95$ К. Как видно, для C -политипа при низкой температуре вблизи узла (005) обратной решетки отчетливо проявляются дополнительные, симметрично расположенные рефлексы, угловое положение которых свидетельствует об увеличении вчетверо параметра c , что согласуется с результатами [5–8]. Следует отметить, что для C -политипа дополнительные рефлексы, свидетельствующие об умножении элементарной ячейки вдоль оси C , появляются при $T = 108$ К только вблизи узлов с нечетными значениями l , хотя в дифракционных спектрах, полученных при более низкой температуре ($T = 20$ К), такие дополнительные рефлексы были обнаружены вблизи всех структурных

линий типа $(00l)$ [7]. Возможно, это связано с переходом кристаллов TlGaSe_2 при температуре $T = 65$ К в фазу слабого сегнетоэлектричества [16].

Что касается $2C$ -политипа, то во всем исследованном интервале температур никаких дополнительных рефлексов типа $(00l)$ зафиксировано не было. Из рис. 3 видно, что понижение температуры от комнатной до $T = 95$ К не приводит к качественным изменениям в дифракционном спектре $2C$ -политипа — наблюдаются лишь изменения интенсивности структурных линий. Следовательно, для $2C$ -политипа кристаллов TlGaSe_2 в этом интервале температур изменение трансляционной симметрии вдоль оси C не происходит. Как отмечалось ранее, такие изменения не выявлены для $8C$ - и $10C$ -политипов. Можно предположить, что для всех $2nC$ -политипов TlGaSe_2 (где n — целое число) изменение температуры в интервале $T = 90$ – 300 К не приводит к умножению размеров элементарной ячейки вдоль оси C . В связи с этим интересными представляются исследования поведения с температурой кристаллической структуры $3C$ -политипов TlGaSe_2 , об обнаружении которых сообщалось в [6]. Кроме того,

возникает вопрос о температурном положении и характере сегнетоэлектрического ФП в различных поли типах кристаллов TlGaSe_2 . Не исключено, что для TlGaSe_2 , как и для его изоструктурного аналога — кристаллов TlInS_2 , сегнетоэлектрические ФП в C - и $2C$ -политипах не только происходят при различных температурах, но и характеризуются разными параметрами порядка [15]. В связи с этим следует отметить, что ранее уже сообщалось об обнаружении образцов TlGaSe_2 , которые находятся в сегнетоэлектрической фазе до температуры $T = 123 \text{ K}$ [17]. Поэтому актуальными представляются диэлектрические исследования C - и $2C$ -политипов этих кристаллов.

Показано, что в C -политипе кристаллов TlGaSe_2 структурный ФП, происходящий при температуре $T_c \approx 108 \text{ K}$, сопровождается скачкообразным изменением величины параметра c ($\Delta c \approx 0.004 \text{ \AA}$). Незначительная величина Δc , а также отсутствие заметного температурного гистерезиса ($\Delta T < 0.5 \text{ K}$) свидетельствуют о том, что указанный переход является слабо выраженным ФП первого рода. При $T_i \approx 119 \text{ K}$ на температурной зависимости параметра c этого политипа обнаружен значительный излом, подтверждающий наличие ФП второго рода. Для $2C$ -политипа кристаллов TlGaSe_2 в интервале температур $T = 90\text{--}300 \text{ K}$ структурные фазовые превращения, связанные с изменением трансляционной симметрии вдоль оси C , не обнаружены. В то же время нелинейный характер зависимости $c(T)$ может быть обусловлен наличием для этого политипа вблизи температуры $T \approx 124 \text{ K}$ ФП второго рода. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии политипии на характер и температурное положение структурных фазовых превращений, происходящих в кристаллах TlGaSe_2 .

Список литературы

- [1] D. Müller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 258 (1978).
- [2] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, I. Ves, H.G. Schnering. Phys. Rev. B **26**, 3211 (1982).
- [3] С.Г. Абдуллаева, С.С. Абдинбеков, Г.Г. Гусейнов. ДАН АзССР **36**, 34 (1980).
- [4] E.A. Vinogradov, G.N. Zhizhin, N.N. Melnik, S.I. Subbotin, V.V. Panfilov, K.R. Allakhverdiev, E.Yu. Salaev, R.Kh. Nani. Phys. Status Solidi B **95**, 38 (1979).
- [5] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардалы. Препринт ФТИ АН СССР № 886. Л. (1984). 12 с.
- [6] S. Kashida, Y. Kobayashi. J. Korean Phys. Soc. **32**, 840 (1998).
- [7] D.F. McMorro, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 3699 (1990).
- [8] О.Б. Плющ, А.У. Шелег. Кристаллография **44**, 873 (1999).
- [9] В.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Н.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. ФТТ **26**, 1271 (1984).
- [10] K.R. Allakhverdiev, M.A. Aldzanov, T.G. Mamedov, F.M. Salaev. Solid State Commun. **58**, 295 (1986).
- [11] M.A. Aldzhanov, N.G. Guseinov, Z.N. Mamedov. Phys. Status Solidi A **100**, 45 (1987).
- [12] Ю.П. Гололобов, В.М. Перга, И.Н. Саливанов, Е.Е. Щиголь. ФТТ **34**, 115 (1992).
- [13] A.M. Panich, D.C. Ailion, S. Kashida, N. Gasanly. Phys. Rev. B **69**, 245 319 (2004).
- [14] М.-Н. Ю. Сейидов, Р.А. Сuleymanov. ФТТ **50**, 1169 (2008).
- [15] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, А.Н. Горб, Г.Л. Исаенко. ФТТ **50**, 1866 (2008).
- [16] К.Р. Аллахвердиев, Ф.М. Салаев, Ф.К. Микаилов, Т.С. Мамедов. Письма в ЖЭТФ **56**, 153 (1992).
- [17] А.К. Абиев, Н.А. Бахышев, А.Э. Бахышев, М.С. Гаджиев. Изв. вузов. Физика **12**, 84 (1989).