

УДК 534.2 : 534.29

© 1991

УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ  $TlInS_2$   
И  $TlGaSe_2$ 

Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев

Приводятся результаты исследований температурных зависимостей эффективных модулей Юнга слоистых кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  в интервале температур 20—300 К. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых на опыте отличий в температурном поведении упругих свойств исследуемых кристаллов. Показано, что учет температурной зависимости упругой постоянной  $C_{13}$  в  $TlGaSe_2$ , установленный из анализа температурного поведения  $E_{эфф}$  и соответствующих модулей упругости, позволяет объяснить аномалии в поведении коэффициентов линейного расширения и скоростей распространения поперечных УЗ волн в  $TlGaSe_2$ .

Слоистые кристаллы  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  с пространственной группой симметрии  $C_{2h}^6$  в нормальной фазе претерпевают с понижением температуры фазовый переход (ФП) в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу через промежуточную несоразмерную. ФП сопровождается учетверением параметра элементарной ячейки вдоль оси  $c$  и возникновением спонтанной поляризации в плоскости слоев (близкие по величине параметры  $a$  и  $b$  лежат в плоскости слоев, ось  $c$  составляет небольшой угол с направлением нормали к слоям) [1-5].

Имеющиеся экспериментальные данные дали основание сделать вывод о практически идентичном характере протекания ФП в указанных кристаллах. Тем не менее в ряде случаев при исследовании конкретных физических параметров были обнаружены и различия в их поведении с температурой, природа которых не обсуждалась.

Отметим два из обнаруженных отличия. При исследовании теплового расширения  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  было установлено [6, 7], что кривая  $\alpha_{||}(T)$ , описывающая изменение размеров с температурой в плоскости слоев кристаллов, в  $TlGaSe_2$  характеризуется резким отрицательным пиком вблизи ФП (рис. 1, *а*). Каких-либо особенностей в поведении  $\alpha_{||}(T)$  в  $TlInS_2$  обнаружено не было (рис. 2, *а*).

В [8] были проведены исследования температурных зависимостей скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых (УЗ) волн в двух направлениях: параллельном и перпендикулярном слоям кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ . Из пяти исследованных различных типов волн поведение с температурой поперечной волны, распространяющейся в плоскости слоев и поляризованной в той же плоскости  $v_T^{\perp}$ , оказалось качественно различным в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  (рис. 1, *б*; 2, *б*).

В настоящей работе приводятся результаты исследований температурных зависимостей эффективных модулей Юнга  $E_{эфф}$  в плоскости слоев  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ , которые также оказываются существенно различными в этих кристаллах. Анализ возможных причин различного поведения  $E_{эфф}$  в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  позволил установить и причины описанных выше отличий в поведении коэффициентов линейного расширения и скоростей распространения поперечных УЗ волн.

Эффективные модули Юнга изучались путем измерения резонансных частот изгибных колебаний тонких пластин слоистых кристаллов, закрепленных на одном конце. Колебания возбуждались электростатически по методике, описанной в [9], и характеризовались частотами, лежащими в килогерцевом диапазоне. Образцы имели прямоугольную форму; малые колебания происходили в направлении, перпендикулярном слоям. В указанной геометрии измерения частоты изгибных колебаний определяются

эффективным модулем Юнга  $E_{эфф} = E/(1-\sigma^2)$ , где  $E$ ,  $\sigma$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно описывают деформацию в плоскости слоев.

Как известно [10], значения абсолютных величин частот колебаний  $f$  и

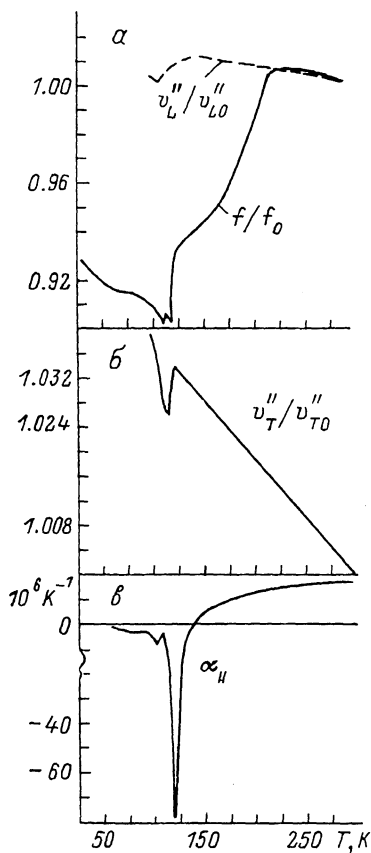


Рис. 1. Температурные зависимости относительных изменений величин  $f$ ,  $v_L''$ ,  $v_T''$  и  $\alpha_{||}$  для кристалла  $TlGaSe_2$ .

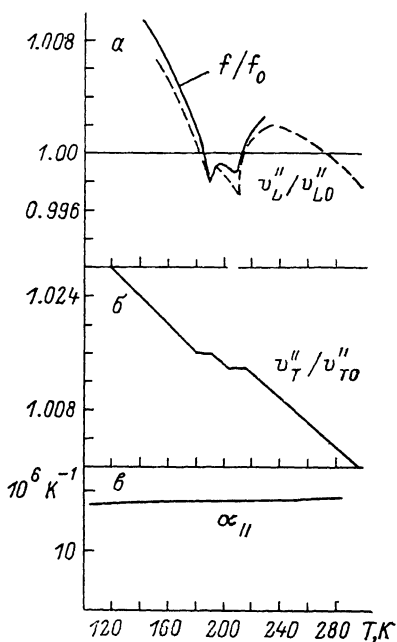


Рис. 2. То же для кристалла  $TlInS_2$ .

соответствующие  $E_{эфф}$  определяются с большой погрешностью при использовании указанной методики (до 50 %). Значения же относительных изменений частот (например, с температурой) определяются значительно точнее ( $\sim$  долей %).

На рис. 1, 2 приведены зависимости от температуры относительных величин резонансных частот изгибных колебаний кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$   $f/f_0$ , где  $f_0$  — значение резонансной частоты при комнатной температуре. Видно, что поведение  $f/f_0$  в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  существенно различно. В  $TlGaSe_2$   $f/f_0$  мало изменяется при понижении температуры до 200 К. Ниже 200 К  $f/f_0$  в  $TlGaSe_2$  сильно уменьшается с понижением температуры вплоть до температур 114 и 102 К, соответствующих температурам перехода в несоразмерную и соразмерную фазу соответственно. Ниже 100 К  $f/f_0$  в  $TlGaSe_2$  растет с понижением температуры.

Изменения  $f/f_0$  в  $\text{TlInS}_2$  с понижением температуры значительно менее существенны, чем в  $\text{TlGaSe}_2$ . Так и в  $\text{TlGaSe}_2$ , при температурах перехода в несоразмерную (210 K) и соразмерную (195 K) фазы в температурной зависимости  $f/f_0$  в  $\text{TlInS}_2$  наблюдаются аномалии (рис. 2, а).

На рис. 1, а; 2, а для сравнения приведены температурные зависимости относительного изменения скоростей продольных УЗ волн  $v_l^i$ , распространяющихся в плоскости слоев  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ . Указанная зависимость в  $\text{TlInS}_2$  практически совпадает с зависимостью от температуры  $f/f_0$ . В  $\text{TlGaSe}_2$  наблюдается существенная разница в поведении  $v_l^i/v_{l,0}^i$  и  $f/f_0$  (рис. 1, а).

Согласно известным соотношениям теории упругости [11], резонансные частоты изгибных колебаний тонких прямоугольных пластин, жестко закрепленных на одном конце, могут быть определены из выражения

$$f_n = \frac{K_n^2 h}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{1}{12\rho} E_{\text{эфф}}}, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина пластинки;  $l$  — ее длина;  $K_n = 1.875, 4.694, \dots$  — постоянная, соответствующая различным гармоникам  $n=1, 2, \dots$ ;  $\rho$  — плотность.

В выбранной нами геометрии измерений и в предположении о квази-гексагональности кристаллов  $E_{\text{эфф}} = C_{11} - C_{13}^2/C_{33}$ . Упругие константы  $C_{11}$  и  $C_{33}$  в  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  (см. таблицу; обозначения стандартные, оси  $X$  и  $Y$  лежат в плоскости слоев, ось  $Z$  перпендикулярная слоям) определены, как уже подчеркивалось, в работе [8] из УЗ экспериментов.

Упругие постоянные  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  при 300 K  
( $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>)

	$C_{11}$	$C_{66}$	$C_{33}$	$C_{44}$
$\text{TlInS}_2$	4.49	0.72	3.99	0.3
$\text{TlGaSe}_2$	6.42	1.27	4.37	0.5

Определение  $C_{13}$  УЗ методами встречаются с серьезными трудностями, поэтому ее значение во многих кристаллах определяется с большой погрешностью. В слоистых кристаллах к обычным трудностям прибавляются еще и технологические, обусловленные необходимостью приготовления образца с определенным образом ориентированными гранями, расположенными под углом к слоям.

Определенную информацию о поведении  $C_{13}$  в  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  можно получить, анализируя  $E_{\text{эфф}}(T)$ . Поскольку в  $\text{TlInS}_2$  зависимости  $E_{\text{эфф}}(T)$  и  $C_{11}(T)$  совпадают, можно сделать вывод о незначительном вкладе изменения  $C_{13}^2/C_{33}$  в изменение  $E_{\text{эфф}}(T)$  в этом кристалле.

Как следует из рис. 1, а, сильное уменьшение  $E_{\text{эфф}}$  с понижением температуры в  $\text{TlGaSe}_2$  можно объяснить лишь существенным вкладом (ростом)  $C_{13}^2/C_{33}$ . С учетом известных температурных зависимостей  $C_{11}$  и  $C_{33}$  в  $\text{TlGaSe}_2$  следует вывод о существенном значении температурной зависимости упругой постоянной  $C_{13}$  в этом кристалле.

Такой вывод необычен для слоистых кристаллов, поскольку оказывается, что в них  $C_{13}^2/C_{33} \ll C_{11}$  и «межслоевые» упругие постоянные  $C_{13}$  и  $C_{33}$  слабо влияют на величину «внутрислоевого» модуля Юнга [12].

Вывод о важной роли упругой константы  $C_{13}$  в упругих свойствах  $\text{TlGaSe}_2$  может объяснить и наблюдающееся в этом кристалле необычное поведение скорости поперечной волны  $v_T^i$  (рис. 1, б). Действительно, как видно из рис. 1, а, б, поведение  $v_T^i$  в  $\text{TlGaSe}_2$  коррелирует с соответствующим поведением модуля Юнга — вблизи фазового перехода  $v_T^i$  существенно умень-

шается с понижением температуры. Такую корреляцию легко объяснить, предполагая квазигексагональность структуры исследуемых кристаллов.

Согласно критериям устойчивости [13], в этом случае должны выполняться следующие неравенства, включающие упругие постоянные:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \quad (2)$$

Последнее условие с учетом  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  приводится к виду

$$C_{66} < C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}. \quad (3)$$

Таким образом, температурное поведение  $C_{66}$  и  $v_T^2$  в гексагональном кристалле должно коррелировать с соответствующим поведением  $E_{эфф}$ . В таком случае становятся понятным и различия в температурных зависимостях  $C_{66}$  в  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ , обусловленные различным поведением  $E_{эфф}$  в этих кристаллах.

Предположение о квазигексагональности кристаллов  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ , безусловно, нуждается в дополнительном экспериментальном обосновании. Тем не менее имеющиеся исследования, которые не обнаруживают анизотропии физических свойств в плоскости слоев [14], не противоречат такому предположению.

Наконец, учет важной роли  $C_{13}$  может объяснить наличие отрицательного теплового расширения в плоскости слоев  $TlGaSe_2$  (рис. 1,  $\epsilon$ ). В самом деле, сильное расширение в направлении, перпендикулярном слоям, характерное для слоистых кристаллов (в  $TlGaSe_2$  вблизи ФП  $\alpha_1 \sim \sim 10^4$  град $^{-1}$ ), может при существенной роли  $C_{13}$  привести к боковому «пуассонову» сжатию в плоскости слоев.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Müller D., Hahn H. // Z. anorg. allg. Chem. 1978. V. 438. P. 258—272.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] McMorrow D. F., Cowley R. A., Hatton P. O., Banys J. // J. Phys.: Condens Matter. 1990. V. 2. P. 3699—3712.
- [5] 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.
- [6] Абдуллаев Н. А., Аллахвердиев К. Р., Бельный Г. Л., Мамедов Т. Г., Сулейманов Р. А., Шарифов Я. Н. // ДАН АзССР. Т. 41. № 12. С. 21—23.
- [7] 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.
- [8] Аллахвердиев К. Р., Илизавский Ю. В., Мамедов Т. Г., Нейманзаде И. К., Стернин В. М., Сулейманов Р. А., Сеидов М. Ю. // Препринт № 282. Баку, ИФАН АзССР, 1988. 24 с.
- [9] Нейманзаде И. К., Сулейманов Р. А., Сеидов М. Ю., Илизавский Ю. В., Стернин В. М. // Препринт № 275. Баку, ИФАН АзССР, 1988. 22 с.
- [10] Barmatz M., Testardi L. R., Di Salvo F. J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 10. P. 4367—4376.
- [11] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М., 1987. 246 с.
- [12] Бельный Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А. // УФН. 1988. Т. 155. № 1. С. 87—127.
- [13] Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 488 с.
- [14] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Торгашев В. И., Широков В. Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3621—3628.