

# Нейтроннографические исследования отрицательного теплового расширения в слоистом кристалле InSe

© А.И. Дмитриев\*, В.М. Каминский\*, Г.В. Лашкарев\*, П.Е. Буторин\*,\*\*,  
З.Д. Ковалюк\*, В.И. Иванов\*, А.И. Бескровный\*\*

\* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
Киев, Украина

\*\* Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: gvl35@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2009 г.)

Проанализированы нейтроннографические спектры слоистого монокристалла и порошка  $\gamma$ -политипа InSe в области температур 10–300 К. В области температур 10–50 К возбуждение изгибных колебаний, связанное с волнами зарядовой плотности, изменяет фонный спектр и обуславливает появление отрицательного термического расширения в плоскости слоев  $\alpha_{\parallel c} = -2.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , характерного для двумерных структур.

Рассчитаны средние (для интервала  $T = 50\text{--}300 \text{ K}$ ) значения коэффициентов температурного расширения вдоль главных кристаллографических направлений  $\bar{\alpha}_{\perp c} = 10.48 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\bar{\alpha}_{\parallel c} = 12.97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , которые согласуются с результатами рентгеновских исследований, полученными авторами ранее при  $T = 290 \text{ K}$ .

Работа частично финансировалась по программе Национальной академии наук Украины „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии“ (проект № 85/07-Н).

PACS: 65.40.De, 61.12.-q

## 1. Введение

Слоистый кристалл InSe принадлежит к группе соединений  $A^3B^6$ . Каждый слой состоит из атомных групп Se–In–In–Se, объединенных сильными ковалентными связями. Атомы Se соседних слоев связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Последнее обуславливает слоистый характер структуры и анизотропию физических свойств монокристаллов InSe [1–3].

При понижении температуры до  $\sim 120 \text{ K}$  электронный газ становится двумерным [4,5]. Электроны концентрируются в областях кристалла, примыкающих к ван-дер-ваальсовым щелям. С понижением температуры двумерный электронный газ вырождается, что приводит к возможности наблюдения эффекта Шубникова–де-Гааза [4], несмотря на то что средняя концентрация электронов в кристалле составляет всего  $\approx 10^{13}\text{--}10^{14} \text{ cm}^{-3}$  при температуре жидкого гелия. При температуре  $\sim 50 \text{ K}$  происходит фазовый переход пайерлсовского типа вырожденный полупроводник–узкощелевой полупроводник с образованием щели запрещенных энергий  $\Delta = 10\text{--}20 \text{ meV}$  в континууме энергий зоны проводимости. Одновременно возникают волны зарядовой плотности (ВЗП), свойственные двумерным структурам, например дихалькогенидам переходных металлов типа  $\text{TiS}_2$ . В состоянии ВЗП транспорт электронов и фотоэлектрические свойства монокристаллов определяются наличием щели запрещенных энергий  $\Delta$ . Это позволяет использовать InSe в качестве материала для управляемых приемников субмиллиметрового диапазона [6–8]. Монокристалл можно рассматривать как аналог сверхрешетки [9]. Управление размерностью электронного газа может осуществляться при помощи сверхпроводящего интеркалянта [10],

воздействия света [11] или гидростатического давления [12].

Несмотря на детальные исследования транспортных, оптических, фотоэлектрических свойств [6, 13–17], тепловые и термодинамические характеристики InSe в диапазоне температур 5–300 К изучены недостаточно. В то же время химическая связь InSe определяет особенности температурной зависимости теплоемкости [13,14] и коэффициентов термического расширения (КТР) [14–16]. Однако в работах не проведен анализ экспериментальных результатов с целью выявления особенностей, связанных с фазовым переходом пайерлсовского типа и образованием ВЗП.

Отрицательное тепловое расширение имеет место в кристалле, когда с ростом температуры при уменьшении расстояний между атомами силы притяжения возрастают быстрее, чем силы отталкивания [16,17]. Отрицательные значения коэффициентов теплового расширения в плоскости слоя, определенные dilatометрическим и интерференционным методами, имеет ряд слоистых материалов: графит,  $\alpha$ -BN, соединения группы  $A^3B^6$  (GaS, GaSe, InSe) [15].

Нами предпринята попытка изучения влияния фазового перехода в состояние ВЗП на тепловое расширение слоистого полупроводника InSe путем нейтроннографических исследований в широком диапазоне температур 10–300 К.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы селенида индия выращивали методом Бриджмена из расплава нестехиометрического состава  $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$ . Образцы имели  $n$ -тип проводимо-

сти и холловскую концентрацию свободных электронов  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  при 290 К. Методом Вайсенберга установлено, что кристаллы имеют ромбоэдрическую структуру  $\gamma$ -политипа (пространственная группа  $C_{3v}^5$ ) с периодами элементарной ячейки  $a = 4.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.9553 \text{ \AA}$  (в гексагональных осях).

Нейтроннографические исследования InSe проводили на ядерном импульсном реакторе на быстрых нейтронах ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, Россия) с использованием дифрактометра ДН-2 методом времяпролетной нейтронной дифрактометрии [18,19]. Полученные нейтронограммы селенида индия нормировали на реперный ванадиевый спектр. Для исследований использовали монокристаллы InSe, сколотые по плоскости (001), и порошки (размер зерна  $\sim 75 \mu\text{m}$ ).

Проведены измерения температурной зависимости смещений нейтроннографических максимумов в интервале температур 10–300 К. Зависимости межплоскостных расстояний  $d$  от температуры обрабатывали методом наименьших квадратов.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость межплоскостного расстояния  $d$  для отражения от плоскости (0018) монокристалла InSe (кривая  $a$ ), из которой следует линейная зависимость термического расширения вдоль кристаллографической оси  $c$  с величиной КТР  $\alpha_{\parallel c} = 12.9 \cdot 10^{-6} + 5.52 \cdot 10^{-10}T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ , среднее значение  $\bar{\alpha}_{\parallel c} = 12.97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в области температур 10–300 К, погрешность измерений составляла  $\sim \pm 0.87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Положительный КТР обусловлен ангармонизмом колебаний ионов кристаллической решетки в направлении оси  $c$ . Поскольку от поверхности скола монокристалла регистрируются только отражения (00 $l$ ), где  $l = 3n$ , для определения КТР в направ-

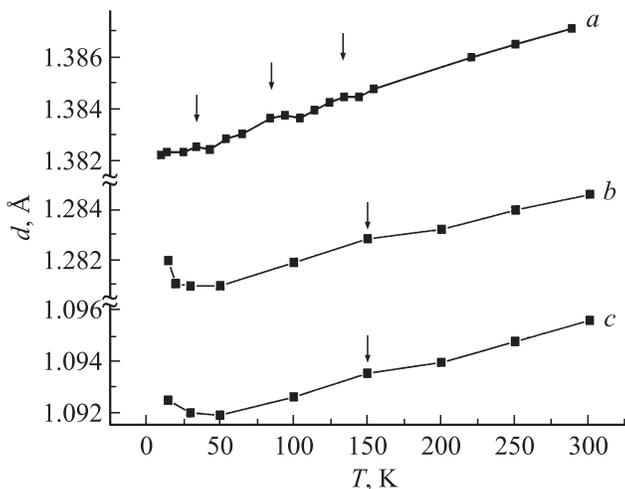


Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d$  в InSe.  $a$  — (0018),  $b$  — (125),  $c$  — (2113).

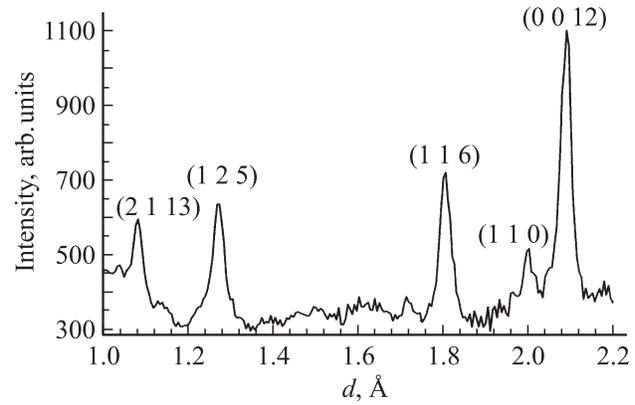


Рис. 2. Нейтронограмма порошка InSe.  $T = 10 \text{ K}$ . Дифракционные максимумы отражения от плоскостей (2113).

лении, перпендикулярном оси  $c$  ( $\alpha_{\perp c}$ ), использовали метод порошка. Нейтронограмма порошка InSe приведена на рис. 2. Полученные дифракционные максимумы соответствуют ромбоэдрической структуре  $\gamma$ -политипа InSe.

Температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d$  отражений (125) и (2113) приведены на рис. 1 (кривые  $b$  и  $c$  соответственно). Указанные зависимости  $d(T)$  имеют немонотонный характер: в области 10–50 К установлено уменьшение  $d$ , в интервале 50–300 К — увеличение. В области температур 50–300 К на основе значений  $d(T)$  для отражений (125) и (2113) получены средние значения положительных КТР  $\bar{\alpha}_{125} = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\bar{\alpha}_{2113} = 12.97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  вдоль нормалей к указанным плоскостям, составляющих углы  $\varphi$  с осью  $c$ ,

$$\cos \varphi =$$

$$= \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2}}, \quad (1)$$

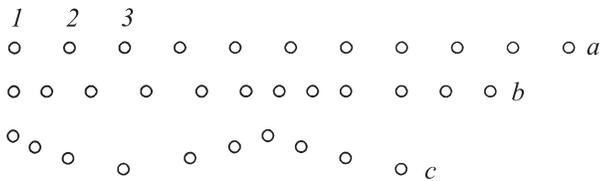
где  $(h_1, k_1, l_1)$  соответствуют (001), а  $(h_2, k_2, l_2)$  — индексы указанных плоскостей [20]. Для определения  $\alpha_{\perp c}$  исходили из того, что угловая зависимость КТР в слоистом кристалле в плоскости, перпендикулярной слоям, имеет форму эллипса, большая и малая полуоси которого имеют соответственно значения  $\alpha_{\parallel c}$  и  $\alpha_{\perp c}$ .

Значение малой полуоси  $\alpha_{\perp c} = 10.48 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  получено решением уравнения эллипса для точки  $M(x_0, y_0)$ , расположенной на пересечении нормали к плоскости (125) с кривой эллипса, которая имеет следующие полярные координаты: радиус-вектор равен значению  $\bar{\alpha}_{125} = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , угол с осью  $c$   $\varphi = 75.3^\circ$ . Значения  $\alpha_{\parallel c}$  и  $\alpha_{\perp c}$ , а также объемного КТР  $\beta = 2\alpha_{\perp c} + \alpha_{\parallel c}$ , определенные из нейтроннографических исследований, согласуются с результатами рентгеновских исследований [21] (см. таблицу).

Коэффициенты теплового расширения, рассчитанные по данным различных методов исследования

Метод исследования и интервал температур	$\alpha_{\perp c} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\parallel c} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\beta \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Нейтроннографические исследования (средние значения в интервале 50–290 К)	10.48	12.97	33.93
Рентгеновские исследования [21] ( $T = 290 \text{ К}$ )	9.5	16.79	35.79

В области температур 10–50 К для отражения (1 2 5) получено отрицательное значение КТР  $\bar{\alpha}_{1,25} = -2.2 \cdot 10^{-6} \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рис. 2). Наличие отрицательного теплового расширения в плоскости слоя обусловлено возбуждением изгибных акустических колебаний, относительный вклад которых в плотность фононных состояний особенно велик в сильно анизотропных слоистых кристаллах [22]. Образование ВЗП и изгибных волн легко представить для модели одномерной цепочки одинаковых ионов. В обычном состоянии ионы в цепочке равноудалены друг от друга:  $x_{1-2}^a = x_{2-3}^a$  и т.д. ( $x_{1-2}^a$  — расстояние между соседними ионами с номерами 1 и 2 для случая  $a$  на рис. 3).



**Рис. 3.** Схема взаимного расположения ионов при возникновении волны зарядовой плотности и изгибной волны в модели одномерной цепочки ионов. 1–3 — номера ионов.  $a$  — цепочка ионов одномерной структуры в обычном состоянии,  $b$  — в состоянии ВЗП,  $c$  — в состоянии ВЗП и изгибной волны.

Стремление системы к сохранению минимальной энергии приводит к тому, что при понижении температуры реализуется неравноудаленное расположение атомов (случай  $b$  на рис. 3). При этом  $x_{1-2}^a > x_{1-2}^b$ ,  $x_{1-2}^a - x_{1-2}^b \ll x_{1-2}^a$ . Возникает периодическое изменение плотности электрического заряда вдоль цепочки — волна зарядовой плотности.

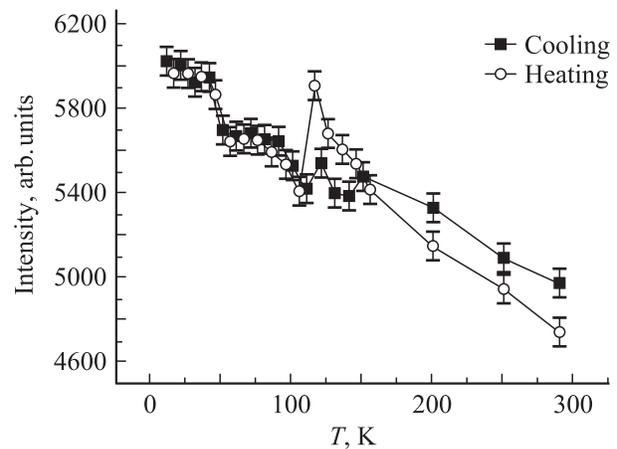
При дальнейшем понижении температуры сближению атомов 1 и 2 препятствуют межатомные силы отталкивания. Это приводит к тому, что атомы сдвигаются в направлении, перпендикулярном оси цепочки, так, что  $x_{1-2}^a > x_{1-2}^b > x_{1-2}^c$  (случай  $c$  на рис. 3). Возникает изгибная волна, что соответствует появлению в фононном спектре мод с квадратичным законом дисперсии [22]. Дальнейшее понижение температуры приводит к „вымораживанию“ таких мод, т.е. к исчезновению изгибных колебаний. Верхняя температурная граница существования изгибных волн для монокристаллов InSe лежит в области образования соизмеримых ВЗП,  $T \approx 50 \text{ К}$ .

Теоретическое описание ВЗП в двумерных системах требует учета перекрытия волновых функций разных цепочек ионов, а также зависимости этого перекрытия от смещения ионов. В случае двумерной слоистой системы ионов, состоящей из двух и более сортов, теоретическое описание ВЗП становится очень сложным. Имеющиеся отдельные работы рассматривают частные вопросы теории ВЗП в двумерных системах [23]. Они показывают, что свойства модели одномерной цепочки однородных ионов сохраняются и для двумерной модели с учетом ее особенностей.

В двумерных слоистых системах возникновение ВЗП и изгибных колебаний принципиально аналогично, но носит более сложный характер. Отрицательный КТР в них проявляется только в направлениях, лежащих в плоскости слоев.

В работе [15] сообщается, что в случае слоистых материалов  $\alpha_{\perp c} < 0$  в температурном интервале 30–600 К для графита и  $\alpha$ -BN и 30–50 К для соединений  $A^3B^6$ , что согласуется с результатами настоящей работы.

Обнаружение тонких изменений структуры возможно путем исследования температурной зависимости интенсивностей максимумов дифракционных рефлексов [24]. На рис. 4 представлена соответствующая зависимость для пика (00 18) монокристалла InSe. Наблюдаемые аномалии в диапазоне температур 100–150 К следует связать с возникновением несоизмеримых ВЗП. Область температур 20–50 К характерна для формирования соизмеримых ВЗП в InSe [25]. В этой области наблюдается



**Рис. 4.** Температурная зависимость интенсивности пика (00 18) монокристалла InSe.

скачок интенсивности рефлекса. Структурные изменения кристаллической решетки InSe носят гистерезисный характер, что связано с различными условиями пиннинга и депиннинга ВЗП при разных скоростях охлаждения и нагрева.

Особенности температурной зависимости интенсивности дифракционного максимума (рис. 4) коррелируют с изломами на кривых температурной зависимости межплоскостных расстояний (рис. 1). На приведенных зависимостях  $d(T)$  в области температур  $T \leq 150$  К наблюдались также отклонения от линейной зависимости (отмечены стрелками), обусловленные возмущениями фононного спектра, связанными с возбуждением ВЗП в InSe. При понижении температуры несоизмеримые ВЗП через ряд скачков становятся соизмеримыми.

#### 4. Заключение

Проведенные нейтронографические и рентгеновские исследования позволили установить, что структура выращенных кристаллов и синтезированных порошков соответствует  $\gamma$ -политипу InSe. Сделано предположение, что наличие отрицательного термического расширения плоскости слоев в области температур 10–50 К связано с возникновением ВЗП и возбуждением изгибных акустических колебаний. Получены значения КТР  $\alpha_{\parallel c}$  и  $\alpha_{\perp c}$  вдоль главных кристаллографических осей кристалла. Их отношение  $\alpha_{(125)\parallel c}/\alpha_{(125)\perp c} \sim 1.24$  отражает анизотропный характер сил связи в слоистом кристалле InSe. Выявлена корреляция особенностей температурных зависимостей межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных максимумов, которые могут быть объяснены образованием ВЗП в InSe.

#### Список литературы

- [1] Г.В. Лашкарев, А.И. Дмитриев, А.А. Байда, З.Д. Ковалюк, М.В. Кондрин, А.А. Пронин. ФТП **37**, 2, 145 (2003).
- [2] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, М.В. Товарницкий. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **20**, 11, 1921 (1984).
- [3] А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, З.Д. Ковалюк, В.И. Лазоренко, Д.А. Федорченко. УФЖ **35**, 3, 400 (1990).
- [4] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, З.Д. Ковалюк, Г.В. Лашкарев. ФТП **21**, 6, 1001 (1987).
- [5] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovaljuk, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko. Phys. Status Solidi B **162**, 1, 225 (1990).
- [6] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, D.A. Fedorchenko. Proc. XVIII Int. Conf. on infrared and millimeter waves. Colchester (1993). P. 226.
- [7] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, V.K. Kiselyev, V.K. Kononenko, E.M. Kuleshov. Int. J. Infrared Millimetre Waves **16**, 775 (1995).
- [8] B. Gorshunov, A. Volkov, A. Prokhorov, M. Kondrin, A. Semeno, S. Demishev, A. Dmitriev, Z. Kovalyuk, G. Lashkarev. Solid State Commun. **105**, 17, 433 (1998).
- [9] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovaljuk, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, M.Yu. Gusev, A.N. Zyuganov, P.S. Smertenko. Solid State Commun. **75**, 5, 465 (1990).
- [10] А.И. Дмитриев, З.Д. Ковалюк, В.И. Лазоренко, Г.В. Лашкарев, М.Н. Пырля, А.Л. Середюк. ФТП **30**, 4, 1246 (1988).
- [11] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev. Ind. J. Phys. **66A**, 3, 303 (1992).
- [12] А.И. Дмитриев, А.И. Быков, Г.В. Лашкарев, В.И. Лазоренко. Физика и техника высоких давлений **33**, 1, 13 (1991).
- [13] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, A.A. Baida, Z.D. Kovaljuk, A. Szewczyk, K. Piotrowski, M. Gutowska. J. Appl. Phys. **92**, 9, 5110 (2002).
- [14] А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, В.П. Зломанов. Неорг. материалы **43**, 9, 1031 (2007).
- [15] G.L. Belenkii, E.Yu. Salaev, R.A. Suleimanov, N.A. Abdullaev, V. Yua. Solid State Commun. **53**, 11, 967 (1985).
- [16] М.С. Бродин, И.В. Блонский. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Наук. думка, Киев (1986).
- [17] M. Behar, E.R. Fraga, A. Macie. J. Phys. C **18**, 31, 5863 (1985).
- [18] A.M. Balagurov. Physica B **174**, 2, 542 (1991).
- [19] А.М. Балагуров. Физика элементар. частиц и атом. ядра **23**, 4, 1089 (1992).
- [20] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М. (1961).
- [21] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, В.П. Михальченко. УФЖ **29**, 2, 244 (1984).
- [22] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [23] С.В. Зайцев-Зотов. УФН **174**, 6, 585 (2004).
- [24] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, E.I. Slyngo, P.E. Butorin. Proc. VI Int. Diagrams in Material School-Conf. „Phase science-2001“. Kiev, Ukraine. Mater. Sci. Int. Services. GmbH, Stuttgart (2004). P. 210.
- [25] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, A.A. Baida, Z.D. Kovaljuk, A. Szewczyk. Proc. VI Int. Diagrams in Material School-Conf. „Phase science-2001“. Kiev, Ukraine. Mater. Sci. Int. Services. GmbH, Stuttgart (2004). P. 217.