

- [7] Самсонов Г.В. Физико-химические свойства элементов. Киев: Наукова думка, 1965.
- [8] Справочник химика. Т. I, II. М.: Химия, 1966.
- [9] Дешман С. Научные основы вакуумной техники. М.: ИЛ, 1950. С. 597.
- [10] Эспе В. Технология электровакуумных приборов. Т. I. М., Л.: Наука, 1962. С. 361.
- [11] Таблица-справочник системы элементов Д.И.Менделеева. М.: Высшая школа, 1985.
- [12] Корнилов Н.Н., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. С. 253.

Ташкентский
государственный университет

Поступило в Редакцию
3 декабря 1993 г.

УДК 536.413.2

© Физика твердого тела, том 36, № 1, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 1, 1994

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЫ В КРИСТАЛЛАХ β - $TlInS_2$

А.У.Шелег, О.Б.Плюц, В.А.Алиев

Кристаллы $TlInS_2$ относятся к большой группе тройных таллиевых халькогенидов типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ с ярко выраженной слоистой структурой. Исследования тепловых [1-3], упругих [4,5] и диэлектрических [6,7] свойств $TlInS_2$ указали на существование в этих кристаллах последовательности фазовых переходов. В [1] при исследовании теплоемкости $TlInS_2$ в зависимости от температуры в интервале температур 60-300 К обнаружено более 10 аномалий, которые объясняются сосуществованием в монокристаллах $TlInS_2$ одновременно двух моноклинных модификаций и ступенчатым переходом одного политапа в другой с изменением температуры. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных исследованию фазовых переходов в $TlInS_2$, нет четкой ясности о количестве фазовых переходов, температурах, при которых они происходят, а тем более о природе и механизме превращений, наблюдаемых в этих кристаллах. Появление аномалий в температурных зависимостях различных физических свойств ряд авторов связывает с наличием в $TlInS_2$ длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры. Однако следует отметить, что имеется только одна работа [8], где прямым методом — методом дифракции нейтронов — показано существование модулированных структур в $TlInS_2$ и определены их параметры. Установлено, что в области температур 214-200 К существует несоизмеримая фаза с вектором модуляции $q; (\delta; \delta; 0, 25)$, а при $T \approx 200$ К происходит переход в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу с учетверением элементарной ячейки вдоль оси c . С целью уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры в данной работе проведены прецизионные рентгенографические исследования кристаллов $TlInS_2$ в области низких температур.

В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки TlIn_2S_2 с размерами $5 \times 7 \times 0.5$ мм, вырезанные из монокристаллических слитков. Отражающими плоскостями служили плоскости скола (001). Образцы, используемые нами, имели моноклинную кристаллическую структуру β -модификации с пространственной группой симметрии $P2_1/m$ [9]. Параметры элементарной ячейки, определенные рентгенографическим методом при комнатной температуре, составляли: $a = b = 7.768 \text{ \AA}$, $c = 30.018 \text{ \AA}$, $\beta = 90.17^\circ$.

Следует иметь в виду, что кристаллы TlIn_2S_2 имеют ярко выраженную слоистую структуру со слабым межслоевым взаимодействием, в результате чего они склонны к политипизму, а также могут кристаллизоваться в различных кристаллографических сингониях. В литературе имеются данные о наличии кристаллов TlIn_2S_2 моноклинной [9], тетрагональной [10,11] и гексагональной (тонкие пленки) [12] сингоний. Кроме того, кристаллы TlIn_2S_2 одной и той же сингонии могут принадлежать к α - или β -модификации [11,13]. Поэтому при исследовании многочисленных фазовых переходов в TlIn_2S_2 , чему в последнее время посвящен целый ряд работ, предварительно необходимо проводить структурные исследования.

Рентгенографические исследования кристаллов TlIn_2S_2 проводились на рентгеновском аппарате ДРОН-3 по схеме двукристалльного спектрометра с использованием монохроматического $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. В качестве монохроматора использовалась пластинка, вырезанная из совершенного монокристалла германия, с плоскостью среза (111). Образец, помещенный в гелиевый рентгеновский криостат, охлаждался контактным методом. Система регулирования температуры, выполненная на основе регулятора ВРТ-2 и термопары хромель-медь (0.15%Fe), позволяла задавать и поддерживать температуру с точностью до 0.1 К.

Рентгеносъемки дифракционных спектров TlIn_2S_2 от плоскостей (00 l) в интервале температур 135–220 К проводились через 1 К. В результате показано, что вблизи узлов 00 l обратной решетки с l четным появляются сателлиты. Следует отметить, что для данной структуры рефлексы 00 l с l нечетным отсутствуют. Интенсивности рефлексов 00 l с $l = 4n$ очень большие, в то время как рефлексы 00 l с $l = 4n + 2$ очень слабые и их интенсивности сравнимы с интенсивностью сателлитов. Для анализа сверхструктуры были выбраны участки дифракционного спектра вблизи рефлексов 00 l с $l = 4n + 2$, так как в этом случае исключались искажения, вносимые «крыльями» сильных брэгговских рефлексов 00 l с $l = 4n$.

На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса 00.14, полученные от образцов при различных температурах. Из этого рисунка видно, что при $T = 215 \text{ К}$ на дифрактограмме появляется только рефлекс 00.14. С уменьшением температуры кристалл из парафазы переходит в несоизмеримую фазу. Свидетельство тому — появление сателлитов вокруг узла 00.14 в точках (00.14 + δ) при $T = 213 \text{ К}$. Дальнейшее уменьшение температуры образца сопровождается небольшим ростом интенсивности сателлитов и увеличением расстояния между ними. Интересное явление наблюдается при температуре $T = 195 \text{ К}$, при которой еще не исчезает несоизмеримая фаза и уже появляется соизмеримая с вектором модуляции $q_c = (1/2)c^*$ (рис. 1), т.е. в некотором узком интервале температур в кристалле

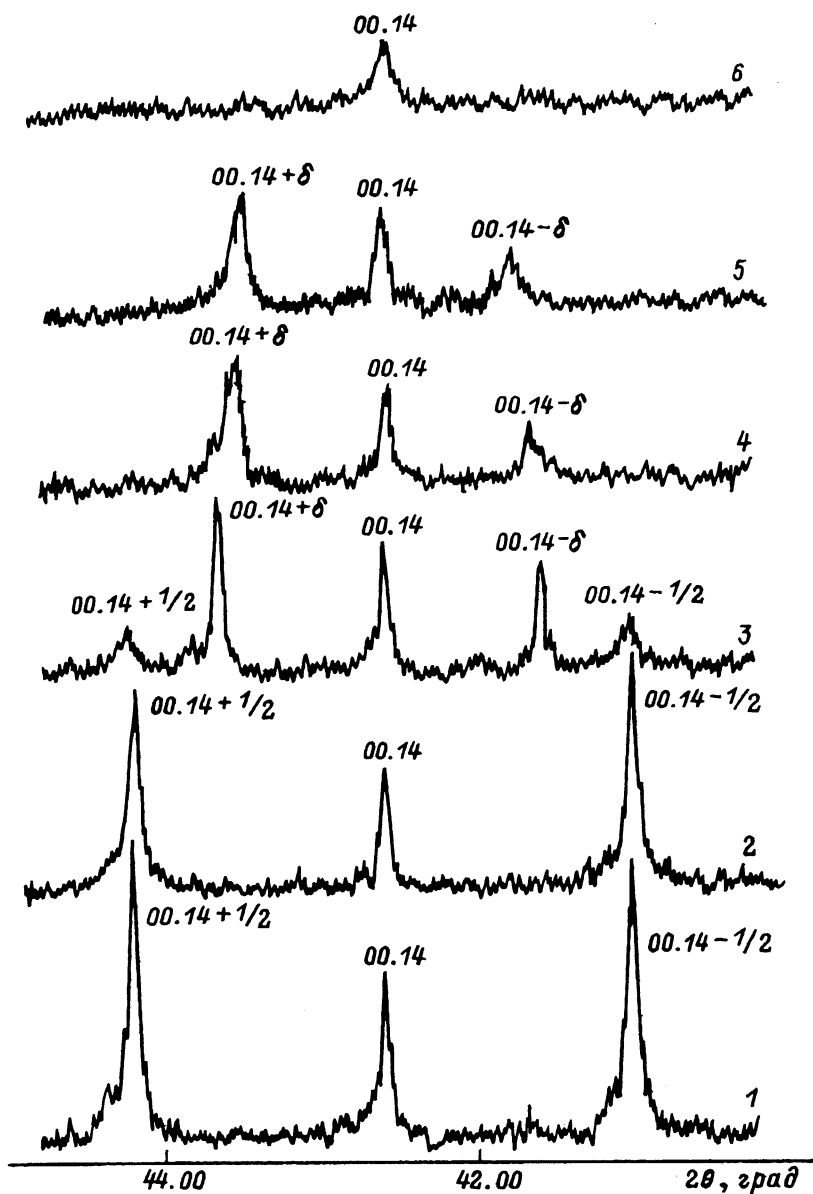


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса 00.14 кристалла β - TlInS_2 , полученных при разных температурах образца.
 T, K : 1 — 80, 2 — 193, 3 — 195, 4 — 200, 5 — 213, 6 — 215.

TlInS_2 сосуществуют две фазы — соизмеримая и несоизмеримая. При температуре $T = 193 \text{ K}$ несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует вплоть до $T = 80 \text{ K}$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости векторов модуляции q_i , q_c в интервале температур 220–187 K и параметра кристал-

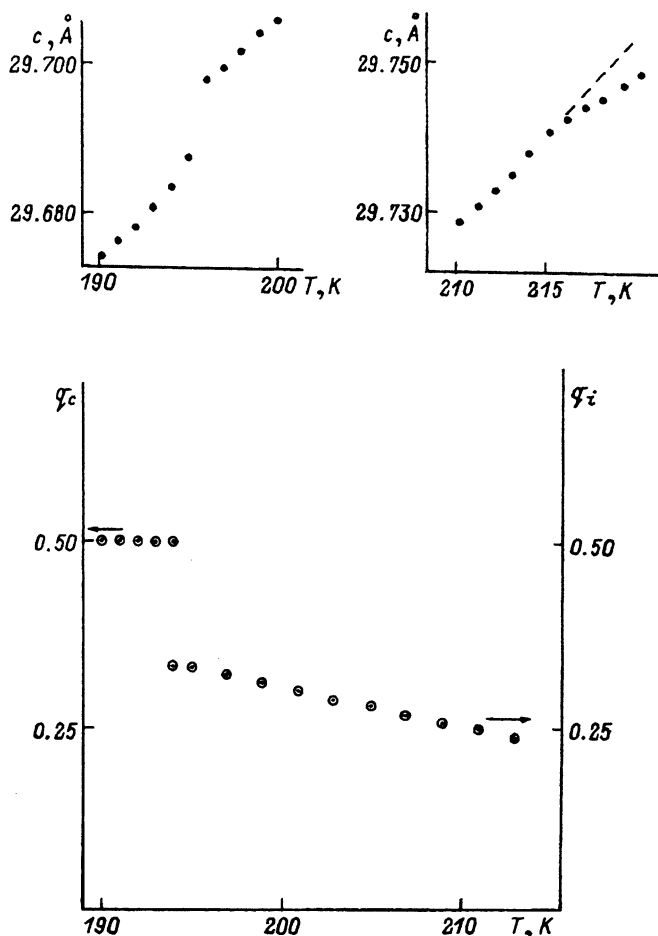


Рис. 2. Температурные зависимости векторов модуляции q_i , q_c и параметра решетки c β - TlInS_2 .

лической решетки c в окрестности фазовых переходов. Видно, что с уменьшением температуры q_i увеличивается практически линейно, а вектор модуляции соизмеримой фазы $q_c = (1/2)c^*$ с температурой не изменяется. Интересно отметить, что на температурной зависимости параметра решетки c при T_i наблюдается только излом (фазовый переход II рода), в то время как при переходе несоизмеримая-соизмеримая фаза (T_c) происходит скачок параметра решетки (фазовый переход I рода).

Наши результаты отличаются от результатов работы [8], где методом дифракции нейтронов показано, что происходит учетверение элементарной ячейки вдоль оси c в области существования соизмеримой фазы, а параметр несоизмеримости δ остается постоянным с изменением температуры. Учитывая склонность кристаллов TlInS_2 к политипизму и возможность кристаллизоваться в разных кристаллических

сингониях, эти расхождения, вероятнее всего, можно объяснить использованием различных образцов.

Исследования профинансированы фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Крупников Е.С., Алиев Ф.Ю., Оруджев Р.Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 9. С. 2935-2937.
- [2] Плющ О.Б., Шелег А.У., Алиев В.А., Гусейнов Г.Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 257-260.
- [3] Mamedov K.K., Abdullaev A.M., Kerimova E.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 94. N 1. P. 115-119.
- [4] Илизавский Ю.В., Сулейманов Р.А., Салаев Ф.М., Стернин В.М., Сеидов М.Ю. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 104-109.
- [5] Гололобов Ю.П., Саливонов И.Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 298-299.
- [6] Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Салаев Ф.М., Мамедов Т.С. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1829-1833.
- [7] Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Салаев Ф.М., Микаилов Ф.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 348-354.
- [8] Вахрушев С.Б., Жданова В.В., Квятковский Б.Е., Окунева Н.М., Аллахвердиев К.Р., Сардарлы Р.М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 6. С. 245-247.
- [9] Isaacs T.J. // Z. Crystallogr. 1975. V. 141. N 1-2. P. 104-108.
- [10] Hahn H., Wellman B. // Naturwissen. 1967. V. 54. N 2. P. 42.
- [11] Guseinov G.D., Mooser E., Kerimova E.M., Gamidov R.S., Alekseev I.V., Ismailov M.Z. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 34. N 1. P. 33-44.
- [12] Агаев К.А., Гасымов В.А., Чирагов М.И. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 2. С. 366-368.
- [13] Isaacs T.J., Feichtner J.D. // J. Sol. State Chemistry. 1975. V. 14. P. 260-263.

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
29 июня 1993 г.