

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.0:536

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ  
СИСТЕМЫ  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ © 2012 г. А. У. Шелег, Е. М. Зуб, А. Я. Ячковский, С. Н. Мустафаева\*,  
Э. М. Керимова\*ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск  
E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

\*Институт физики НАН Азербайджана, Баку

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.

Рентгенографическим методом в области температур 85–320 К проведены исследования кристаллографических и динамических характеристик кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlGaTe}_2$ . Определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$ , а также их коэффициентов теплового расширения вдоль направления  $[100]$ . Измерены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  кристаллов системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ . На кривых температурных зависимостей параметров элементарной ячейки  $a$  и соответственно коэффициентов теплового расширения обнаружены аномалии, свидетельствующие о наличии фазовых переходов в исследуемых кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$ .

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  относятся к большой группе тройных таллиевых халькогенидов типа  $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$  с ярко выраженной слоистой структурой. Интерес к слоистым кристаллам, представляющим собой квазидвумерные системы, обусловлен привлекательностью их физических свойств. Несмотря на большое количество публикаций по этим кристаллам, интерес исследователей к ним не ослабевает. Недавно опубликована обзорная работа [1], где приведен анализ результатов исследований физических свойств соединений группы  $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ . Как правило, кристаллы этого семейства проявляют как полупроводниковые, так и сегнетоэлектрические свойства. Кроме того, у некоторых представителей этого семейства обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры.

Кристаллы  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  при комнатной температуре принадлежат к тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/mcm$  (140)) с параметрами элементарной ячейки для  $\text{TlInSe}_2$   $a = 8.075$ ,  $c = 6.847$  Å и для  $\text{TlGaTe}_2$   $a = 8.429$ ,  $c = 6.865$  Å [2]. В [3] при рентгенографических исследованиях порошковых образцов с использованием метода Ритвелда определены параметры элементарной ячейки для  $\text{TlInSe}_2$   $a = 8.064$ ,  $c = 6.833$  Å и для  $\text{TlGaTe}_2$   $a = 8.4199$ ,  $c = 6.8174$  Å. В [4, 5] при исследовании тепловых и кристаллографических характеристик кристалла  $\text{TlInSe}_2$  обнаружены ФП при  $T_1 = 135$  и  $T_2 = 185$  К. Авторы полагают, что

эти переходы обусловлены наличием несоизмеримой фазы между температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Хотя следует отметить, что в [6] при исследовании теплоемкости кристалла  $\text{TlInSe}_2$  в области температур 4.2–300 К никаких аномалий на кривой  $c_p = f(T)$  не обнаружено. Авторы [7], исследуя теплоемкость кристалла  $\text{TlGaTe}_2$ , обнаружили ФП в нем при  $T_1 \sim 98.5$  К. Кроме того, при проведении дилатометрических измерений в [8, 9] подтвердилось наличие в кристалле  $\text{TlGaTe}_2$  ФП при  $T \sim 98.5$  К. Хотя ранее в [10] при исследовании теплового расширения в  $\text{TlGaTe}_2$  никаких аномалий на кривой  $\alpha = f(T)$  не обнаружено.

С целью уточнения температур ФП в  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$ , а также определения степени взаиморастворимости этих соединений в данной работе проведены рентгенографические исследования параметра элементарной ячейки  $a$  в зависимости от температуры в  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  и параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  в зависимости от состава.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгенографические исследования кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  проводились в области температур 85–320 К на дифрактометре TUR-M62 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры японской фирмы Rigaku Denki, позволяющей проводить исследование с плавным изменением температуры образца, используя нагреватель, который крепится на держатель образца. Образцами служили монокристаллические пластинки с размерами  $\sim 6 \times 3 \times 2$  мм, сколотые по плоскости  $(hh0)$  из монокри-

сталлов. Следует отметить, что поскольку эти кристаллы имеют слоистую структуру и легко скалываются вдоль плоскости  $(hh0)$ , то эти плоскости были отражающими при рентгено съемках. Попытки вырезать образцы вдоль плоскостей  $(00l)$  не привели к положительным результатам. Регистрация дифракционных спектров в зависимости от температуры проводилась методом непрерывного сканирования по схеме  $\theta-2\theta$  с записью профилей интенсивностей выбранных рефлексов через каждые 2 К со скоростью 1/4 град/мин. Дифракционные углы определялись по центру тяжести профилей рефлексов с точностью  $\sim 0.2-0.4'$ . Температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d_{(hh0)}$  определялись из измеренных значений брэгговских углов для рефлексов 440 от кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$ .

Температура образца измерялась с помощью медь-константановой термопары, поддерживалась и регулировалась с точностью  $\pm 0.3$  К. Перед

каждой рентгено съемкой образец выдерживался при заданной температуре в течение 10–15 мин.

Для определения коэффициента теплового расширения (КТР) по экспериментальным точкам значений параметров элементарной ячейки  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  в зависимости от температуры проводились аппроксимационные кривые, которые состояли из отрезков наиболее подходящих полиномов типа

$$L = A + \sum_i^n (-1)^i B_i T^i.$$

Аппроксимационные кривые разбивались на температурные отрезки длиной 1–4 К, на которых расчет КТР проводился по формуле

$$\alpha_L = \Delta L / (L \cdot \Delta T),$$

где  $L = a$ , значение параметра, соответствующее середине отрезка  $\Delta T$ , для которого определяется КТР;  $\Delta L$  – изменение величины параметра  $a$  на этом отрезке.

Для определения параметров элементарной ячейки твердых растворов системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  при комнатной температуре рентгенографические измерения проводились на порошковых образцах, полученных путем растирания монокристаллов. Дифрактограммы порошковых образцов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  для  $x = 0; 0.1; 0.3; 0.7; 0.9$  и 1 записывались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). С использованием полученных дифрактограмм, уточнение параметров элементарной ячейки твердых растворов проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвелда [11] с применением программы Powder-Cell for Windows (PCW) [12].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения параметров элементарной ячейки кристаллов, определенные нами при комнатной температуре, для  $\text{TlInSe}_2$  равны  $a = 8.084 \pm 0.002$ ,  $c = 6.844 \pm 0.004$  Å и для  $\text{TlGaTe}_2$   $a = 8.430 \pm 0.002$ ,  $c = 6.858 \pm 0.004$  Å, что хорошо согласуется с данными [2, 3].

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и значения КТР для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  соответственно. С ростом температуры значения параметра элементарной ячейки как для кристалла  $\text{TlInSe}_2$ , так и для  $\text{TlGaTe}_2$  плавно увеличиваются. На кривой  $a = f(T)$  для  $\text{TlInSe}_2$  в области температур  $T_1 \sim 135$ ,  $T_2 \sim 185$  и  $T_3 \sim 235$  К наблюдаются аномалии в виде так называемых “инварных участков”, где происходит уменьшение КТР. Параметр элементарной ячейки на этих участках практически не изменяется. На кривой температурной зависимости параметра элементарной ячейки  $a$  для кристалла  $\text{TlGaTe}_2$  аномалии наблюдаются в области температур  $T_1 \sim 98.5$  и  $T_2 \sim 180$  К.

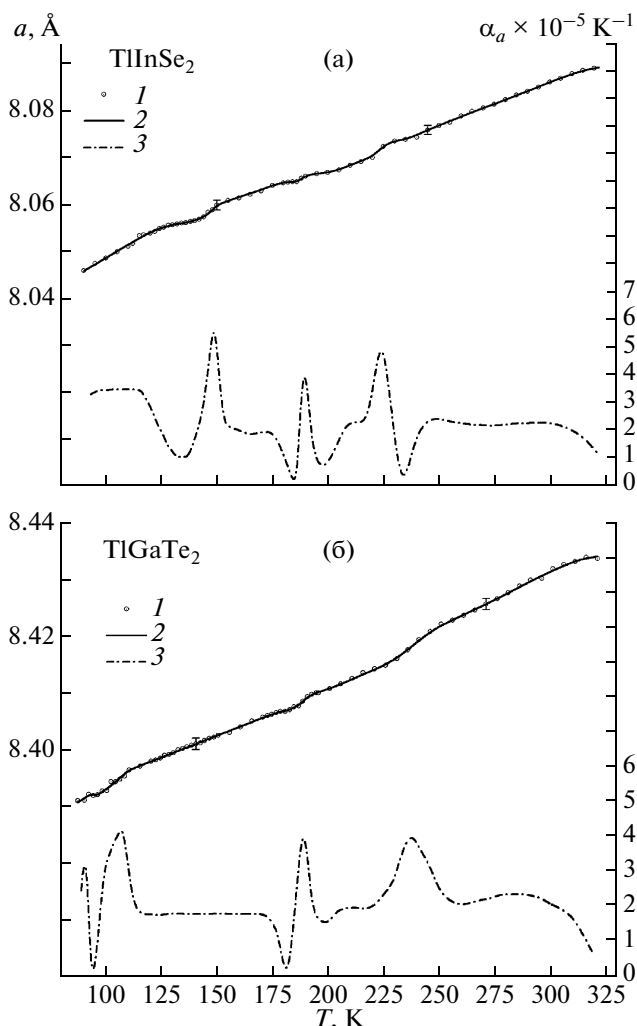


Рис. 1. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  (а) и  $\text{TlGaTe}_2$  (б): экспериментальные точки 1, аппроксимация экспериментальных данных 2; зависимость КТР  $\alpha_a$  от температуры 3.

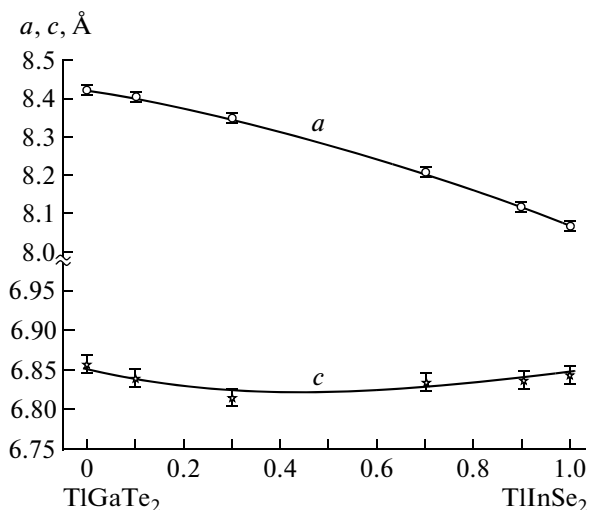


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  кристаллов системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  от состава.

Наличие аномалий такого типа свидетельствует о ФП в кристалле в области этих температур. Следует отметить, что часто в кристаллах, у которых наблюдаются модулированные структуры, фазовые переходы, как правило, сопровождаются “инвариант” эффектом [13–15]. Особенно четко видны эти аномалии в области ФП на кривых температурной зависимости КТР для кристалла  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$ . Из рис. 1 видно, что на кривых  $\alpha_a = f(T)$  для обоих кристаллов в области ФП наблюдаются аномалии в виде минимумов. Значения КТР для кристалла  $\text{TlGaTe}_2$ , как и для  $\text{TlInSe}_2$ , во всей исследованной области температур практически не изменяются. Следует отметить, что в области  $T_3 \sim 230$  К на кривой  $a = f(T)$  для  $\text{TlGaTe}_2$  наблюдается отклонение от линейности. Абсолютные значения КТР для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  одинаковы (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  кристаллов системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  от состава. Как видно из рисунка, соединения  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  образуют непрерывный ряд твердых растворов и концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  несколько отклоняется от линейного характера. Небольшое отклонение этих параметров от правила Вегарда может быть обусловлено тем, что происходит замещение не только ионов Se на Te, но и, возможно, In на Ga одновременно. Зависимость объема элементарной ячейки кристаллов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  от состава носит практически линейный характер (рис. 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено существование фазовых переходов при  $T_1 = 135$  и  $T_2 = 185$  К в кристалле  $\text{TlInSe}_2$  и при  $T_1 = 98.5$  К в кристалле  $\text{TlGaTe}_2$ . Кроме того, на кривых  $a = f(T)$  при  $T_3 = 235$  К для  $\text{TlInSe}_2$  и при

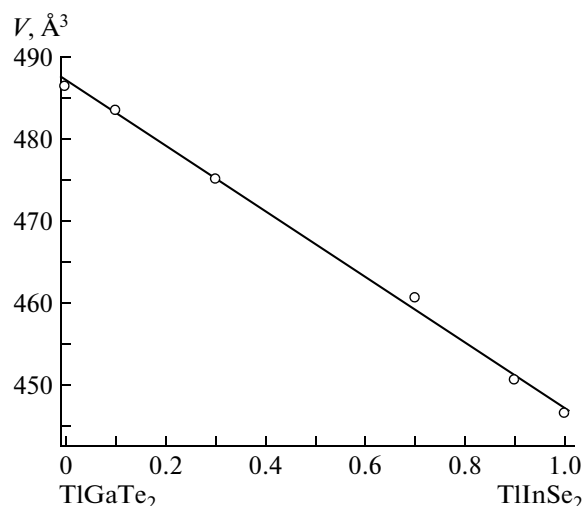


Рис. 3. Зависимость объема  $V$  элементарной ячейки кристаллов системы  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  от состава.

$T_2 = 180$  К для кристалла  $\text{TlGaTe}_2$  обнаружены аномалии, свидетельствующие о наличии в этих кристаллах фазовых переходов в области этих температур. Рентгенографическим методом определены коэффициенты теплового расширения кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  и установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов в системе  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panich A.M. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 42.
2. Muller D., Eulenberger G., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. B. 398. S. 207.
3. Bany J., Wondre T.R., Guseinov G. // Mater. Lett. 1990. V. 9. P. 269.
4. Alekperov O.Z., Aljanov M.A., Kerimova E.M. // Turkish J. Phys. 1998. V. 22. P. 1053.
5. Алиев В.А., Алджанов М.А. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. С. 274.
6. Mamedov K.K., Abdullaev A.M., Kerimova E.M. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 94. P. 115.
7. Алиев В.А., Алджанов М.А., Алиев С.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 418.
8. Курбанов М.М. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1449.
9. Годжаев Э.М., Кафарова Д.М. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1060.
10. Курбанов М.М., Байрамов Д.Д., Сардарова Н.С. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. С. 183.
11. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.
12. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. V. 2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, Germany. 2000.
13. Парсаян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1665.
14. Шелег А.У., Зарецкий В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 166.
15. Шелег А.У., Новиков В.П. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 3508.