

НЕСПІВМІРНА ФАЗА В ПОЛІТИПАХ КРИСТАЛІВ $TiGaSe_2$

Ісаєнко Г.Л., кандидат фізико-математичних наук

Постановка проблеми. Відомо, що кристали $TiGaSe_2$ є цікавими об'єктами досліджень не тільки у зв'язку з практичним використанням, але й з суто наукової точки зору. На основі комплексних експериментальних досліджень для них виявлено складну послідовність температурних фазових перетворень і показано, що виникнення полярного стану відбувається шляхом утворення проміжної неспівмірно модульованої структури. Для створення теорії фазових переходів (ФП) у реальних кристалах з неспівмірною фазою, для більш глибокого розуміння природи виникнення модуляції структури та фізичних механізмів її трансформації з температурою необхідні подальші експериментальні дослідження.

Аналіз літературних джерел. Структурні фазові переходи можна розділити на два великих класи: співмірні та неспівмірні ФП. Для останніх характерною рисою є те, що період хвилі зміщень атомів, що виникає під час ФП, є некрратним, неспівмірним з періодом кристалічної решітки симетричної фази (див. рис.1). В результаті кристал в такій фазі, яку називають неспівмірною фазою (НСФ), втрачає періодичність вздовж певного напрямку, що практично означає дуже великий розмір елементарної комірки.

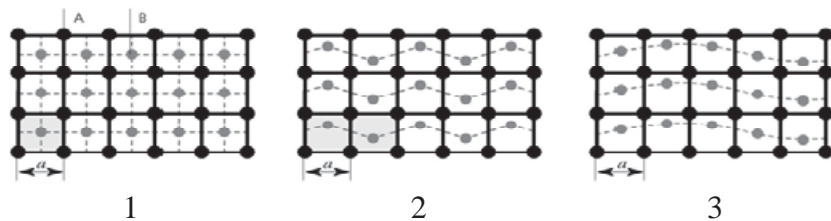


Рисунок 1. – Утворення в модельному кристалі із структурною формулою типу АВ надструктури: 1 – початкова структура; 2 – співмірна (зображено збільшення елементарної комірки вдвічі); 3 – неспівмірна. У випадку (2) новий період збільшився удвічі порівняно з параметром a елементарного комірки початкової структури (1), а в випадку (3) - довжина замороженої хвилі зміщень несумірна (неспівмірна) з параметром a .

Температуру переходу симетрична–неспівмірна фаза позначають T_i (рис.2). А.П. Леванюком та Д.Г. Санніковим показано [1], що послідовність фазових переходів (ФП) високосиметрична $\xrightarrow{T_i}$ неспівмірна $\xrightarrow{T_c}$ співмірна полярна фаза можна описати за допомогою феноменологічної теорії Ландау. При цьому слід відрізнити два випадки. В першому параметр порядку є двокомпонентний з компонентами η_1 та η_2 , а симетрія системи допускає наявність у розкладі в ряд термодинамічного потенціалу інваріанту виду

$$\eta_1(\partial\eta_2/\partial x) - \eta_2(\partial\eta_1/\partial x), \quad (1)$$

який називають інваріантом Ліфшиця. В другому випадку такий інваріант відсутній і параметр порядку є однокомпонентним. У відповідності до [2] сегнетоелектрики, для яких реалізується перший випадок, називають сегнетоелектриками з неспівмірною фазою типу I. Якщо ж реалізується другий випадок, мають справу з сегнетоелектриками з неспівмірною фазою типу II. Для кристалів II типу I сегнетоелектричний ФП є невласним, а для типу II – власним [3].

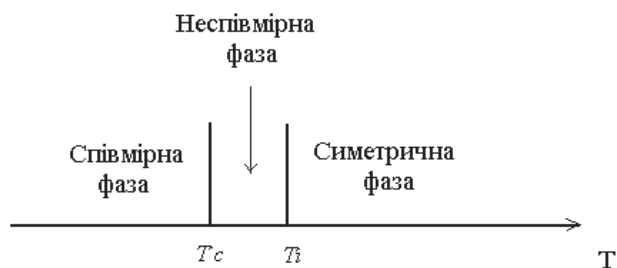


Рисунок 2. – Послідовність фаз і ФП в сегнетоелектриках з неспівмірною фазою.

Як правило ФП при температурі T_i є ФП II роду, а перехід неспівмірна–співмірна полярна фаза при температурі T_c є ФП I роду, близьким до другого роду. Отже, в околі температури T_c значення діелектричної проникності мають бути високими, а в неспівмірній фазі поблизу T_c для температурної залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ повинен виконуватися закон Кюри-Вейса [3]. Поблизу T_i діелектрична проникність також змінюється з температурою згідно із законом Кюри-Вейса з однаковими сталими в обох фазах, тому на залежності $\epsilon(T)$ при температурі $T=T_i$ повинен спостерігатися злам.

Властивості неспівмірних фаз на цей час ще не отримали повного теоретичного пояснення. Тому дослідження таких властивостей залишається одним з найцікавіших в теоретичному та експериментальному аспектах розділів фізики сегнетоелектриків.

Мета роботи. У представленій роботі ставилося завдання експериментально дослідити вплив політипії на структурні перетворення в кристалах $TlGaSe_2$, насамперед на ФП, які пов'язані з виникненням в них неспівмірної фази.

Основна частина. Вже повідомлялося про вплив політипії не тільки на температурне положення, але і на механізм протікання сегнетоелектричного ФП в кристалах $TlGaSe_2$. Згідно з [4], «додатковий» ФП в кристалах $TlGaSe_2$ при температурі $T_K \approx 246$ К може бути пов'язаний з виникненням неспівмірної фази з дуже малим параметром неспівмірності вздовж осі С. Тому було проведено експериментальні дослідження, в яких особлива увага приділялася змінам з температурою кутового положення і форми дифракційних максимумів типу (00l).

Температурні залежності параметра $c(T)$ елементарної комірки зразків політипів С- $TlGaSe_2$ і 2С- $TlGaSe_2$ представлено на рис. 3.

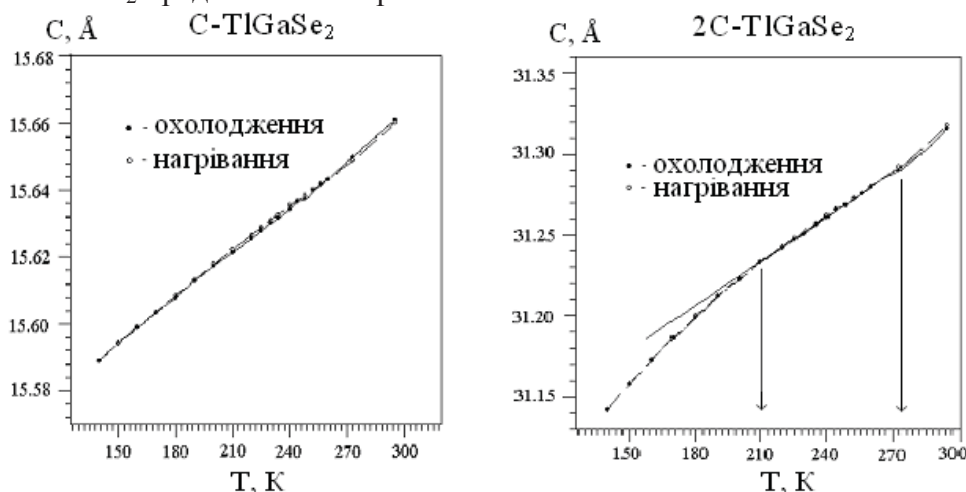


Рисунок 3. – Температурні залежності параметра $c(T)$ елементарної комірки політипів С та 2С кристалів $TlGaSe_2$

Як видно, для політипа С- $TlGaSe_2$ в інтервалі температур $T=140 \div 300$ К залежність $c(T)$ є лінійною, при цьому температурний гістерезис не спостерігається. Це свідчить про відсутність фазових перетворень для політипа С- $TlGaSe_2$ у вказаному температурному інтервалі, на відміну від температурного інтервалу $T=100 \div 120$ К.

Для політипу $2C-TlGaSe_2$ залежність $c(T)$ має дещо інший вигляд: вона є лінійною тільки в інтервалі температур $T=210\div 300$ К, а при нижчих температурах ($T < 210$ К) стає нелінійною, причому із зниженням температури спостерігається збільшення кута її нахилу. Виявлені для двох політипів кристалів $TlGaSe_2$ відмінності в поведінці з температурою параметра c , скоріш за все, відображають нетотожність температурних змін їх структури.

У зв'язку з цим для двох політипів було проведено порівняльні дослідження впливу температури на форму структурних максимумів типу $(00l)$. Для політипу $C-TlGaSe_2$ типова форма одного з таких максимумів при температурі $T=300$ К представлено на рис. 4. Як видно, рефлекс (00.14) складається з двох добре розділених максимумів, які відповідають $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ компонентам рентгенівського випромінювання. Методом математичної підгонки кожен з цих максимумів апроксимували відповідною псевдофункцією Фойгта, залишаючи гауссову і лоренцову псевдофункції незмінними і варіюючи тільки величину і кутове положення функцій. Проведений аналіз форми рефлексів типу $(00l)$ рентгенівських спектрів політипа $C-TlGaSe_2$, отриманих експериментально при різних температурах в інтервалі $T=120\div 300$ К, показав, що всіх вони, подібно до рефлексу (00.14) , можуть бути апроксимовані двома контурами Фойгта, які зображено на рис. 4 пунктирними лініями.

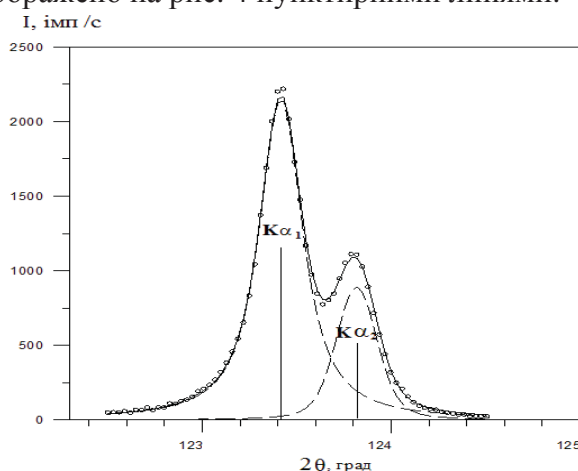


Рисунок 4. – Форма структурних максимумів (00.14) , що відповідають $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ компонентам рентгенівського випромінювання, для політипу $C-TlGaSe_2$ при температурі $T=300$ К

Для політипу $2C-TlGaSe_2$ було проаналізовано зміну форми рефлексу (00.28) з температурою в інтервалі $T=120\div 300$ К. Зазначимо, що рефлекс (00.28) для політипу $2C-TlGaSe_2$ знаходиться в тому ж діапазоні брегівських кутів, що структурна лінія (00.14) політипу $C-TlGaSe_2$.

На рис. 5 представлено рефлекси (00.28) , як фрагменти рентгенівських дифрактограм, отриманих для двох температур зразка: $T=300$ К і $T=140$ К, відповідно.

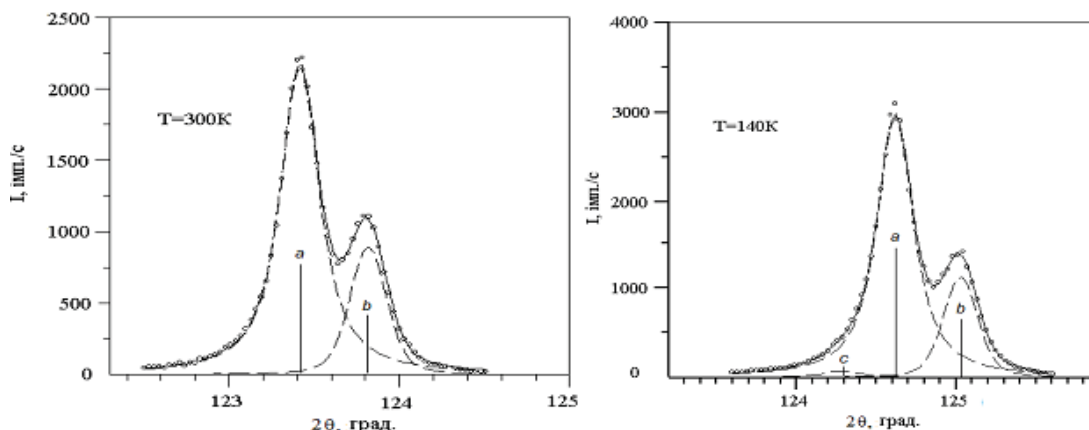


Рисунок 5. – Форма структурних максимумів (00.28) , що відповідають $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ компонентам рентгенівського випромінювання, для політипу $2C-TlGaSe_2$

Встановлено, що для спектрів в інтервалі температур $T=240\div 300$ К контур рефлексу (00.28), як і у разі політипу $C-TlGaSe_2$, можна представити як суму двох контурів Фойгта. При температурах $140\text{ К} < T < 240\text{ К}$ виявлено зміну рефлексу (00.28): на малокутовому схилі існує «наплив», внаслідок чого його форму вже неможливо, як раніше, розкласти на два контури Фойгта. Це вдається зробити при введенні третьої складової, яка також описується функцією Фойгта і зображена на рис. 5 пунктирною лінією c . Цей додатковий максимум може бути модуляційним сателітом, який свідчить про виникнення при $T_k \approx 246$ К довгоперіодичної модульованої структури з дуже малим параметром неспівмірності уздовж осі C .

Температурна залежність інтегральної інтенсивності модуляційного сателіта (додаткового максимуму (c)) для зразка політипу $2C-TlGaSe_2$ представлена на рис.6. Як видно, для цього політипу ознаки модульованої уздовж осі C структури виникають при температурі $T \approx 230$ К. При подальшому зниженні температури інтенсивність виявленого модуляційного сателіта спочатку росте, а потім, починаючи з $T \approx 150$ К, різко зменшується і зникає при температурі $T \approx 130$ К.

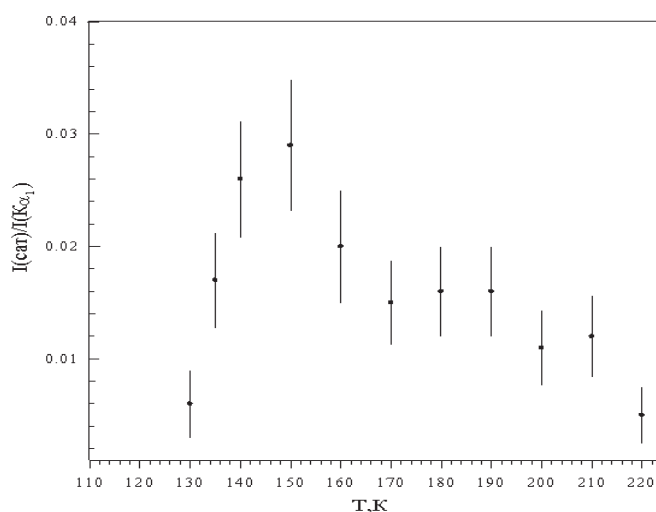


Рисунок 6. – Температурна залежність інтегральної інтенсивності модуляційного сателіта нормованого на інтенсивність рефлексу (00.28) для зразка політипу $2C-TlGaSe_2$

Напевно, при цій температурі відбувається перебудова структури, пов'язана із змінами напрямку і величини модуляції. Для модульованої структури була розрахована величина параметра неспівмірності δ :

$$\delta = l \left(1 - \frac{\sin \theta_{l-\delta}}{\sin \theta_l} \right), \quad (2)$$

де θ_l і $\theta_{l-\delta}$ – бреггівські кути рефлексу (00 l) і його сателіта, відповідно, а l – номер рефлексу ($l=28$).

Температурна залежність параметра неспівмірності $\delta(T)$, яка розрахована по рентгенівським спектрам, що отримано при різних температурах зразка політипу $2C-TlGaSe_2$, представлено на рис. 7.

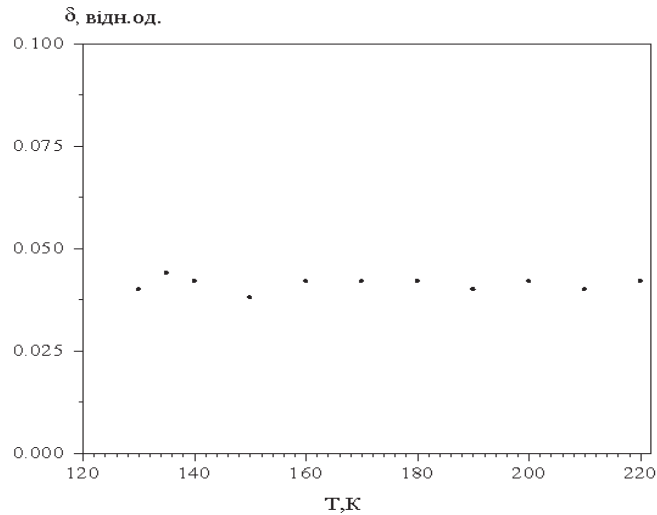


Рисунок 7. – Температурна залежність параметра неспівмірності $\delta(T)$, розрахована по рентгенівських спектрах, отриманих при різних температурах зразка політипу $2C-TlGaSe_2$

Як видно, у інтервалі температур $T=130\div 220$ К величина параметра неспівмірності $\delta \approx 0.04$ практично не змінюється.

Як відомо, в сегнетоелектриках ФП з симетричної (початкової) в неспівмірну фазу супроводжується аномаліями на температурній залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ [5]. Тому для тих же зразків двох політипів кристалів $TlGaSe_2$ було досліджено залежності $\epsilon(T)$, які для інтервалу температур $T=200\div 260$ К представлено на рис. 8. Як видно, для політипу $C-TlGaSe_2$ ніяких значних аномалій на залежності $\epsilon(T)$ не виявлено, що узгоджується з результатами вимірювань діелектричної проникності, приведеними в [6]. В той же час на аналогічній залежності для політипу $2C-TlGaSe_2$ при температурі $T_K \approx 240$ К виявлено аномалію у вигляді «сходинки». Таким чином, перехід в неспівмірну фазу, швидше за все, існує в кристалах $TlGaSe_2$ тільки деяких політипів, зокрема, $2C-TlGaSe_2$. Згідно з отриманими даними такий ФП пов'язаний з утворенням структури неспівмірно модульованої перпендикулярно шарам кристала.

$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$, відн. од.

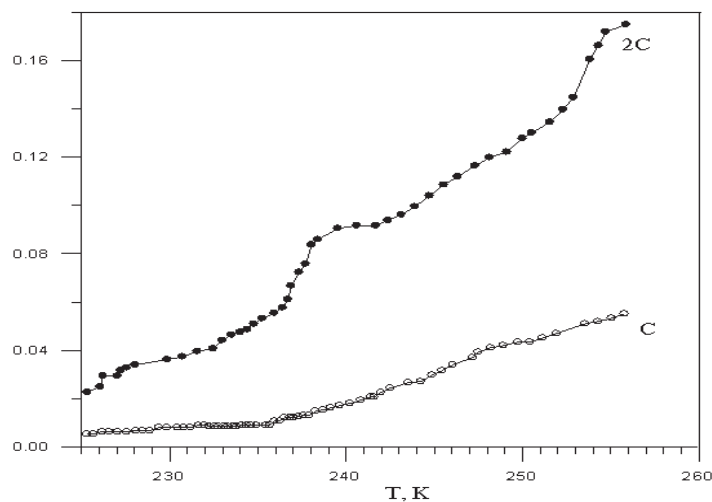


Рисунок 8. – Температурні залежності відносної зміни діелектричної проникності $\Delta\epsilon/\epsilon=[\epsilon(T)-\epsilon]/\epsilon$ для зразків двох політипів кристалів $TlGaSe_2$: C – $C-TlGaSe_2$, 2C – $2C-TlGaSe_2$

Висновки та перспективи подальших досліджень. Виявлено, що для політипа $C-TlGaSe_2$ форма структурних максимумів типу $(00l)$ зберігається в інтервалі $T=100\div 300$ К, а для політипа $2C-TlGaSe_2$ в інтервалі $T=140\div 240$ К виявлені зміни у вигляді «напливу» з боку

малокутового схилю рефлексу (00.28). Комп'ютерний аналіз виявлених змін форми вказаного рефлексу з температурою показав, що причиною зміни форми може бути наявність модуляційних сателітів. Кутове положення останніх може свідчити про існування в кристалах політипу 2С-TlGaSe₂ в інтервалі T=130÷240 К довгоперіодичної неспівмірної модульованої структури, для якої довжина хвилі модуляції (λ) уздовж осі С майже в 25 разів перевищує параметр *c* елементарної комірки.

Виявлена на температурній залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ політипу 2С-TlGaSe₂ аномалія підтверджує рентгеноструктурні дані про виникнення при температурі T_k≈ 240 К неспівмірної фази.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Леванюк, А. П. Несобственные сегнетоэлектрики [Текст] / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // УФН. – 1974. – Т. 112. – С. 561-589.
2. Cowley, R.A. The theory of structurally incommensurate systems. I. Disordered-incommensurate phase transitions [Text] / R.A. Cowley, A.D. Bruce // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1978. – V.11. – P. 3577-3590.
3. Gadjiev, V. R. Features of incommensurate phases in crystals TlGaSe₂ and TlInS₂ [Text] :cond-mat/0403667 / V. R. Gadjiev. – 2004.
4. Квадрупольные эффекты и фазовый переход в TlGaSe₂ [Текст] / С.П. Рабуда, С.Г. Козлова, Н.Т. Мамедов, Н.К. Мороз // ФТТ. - 1990. – Т.32, №6. - С. 1708-1712.
5. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах [Текст] / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
6. Seyidov, MirHasan Yu. Аномалии электрофизических, тепловых и упругих свойств слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника TlGaSe₂: неустойчивость в электронной подсистеме [Текст] / MirHasan Yu. Seyidov, Rauf A. Suleymanov // Физика твердого тела. — 2008. - Т. 50, №7. – С. 1169-1176.

РЕФЕРАТ

Ісаєнко Г.Л. Неспівмірна фаза в політипах кристалів TlGaSe₂. / Галина Леонідівна Ісаєнко // Вісник Національного транспортного університету. – К.: НТУ – 2013. – Вип. 27.

Робота присвячена дослідженню особливостей температурних залежностей діелектричної проникності політипів С та 2С кристалів TlGaSe₂ в областях фазових переходів, які супроводжуються виникненням неспівмірних фаз.

Об'єкт дослідження – фазові переходи у сегнетоелектриках-напівпровідниках TlGaSe₂.

Мета роботи – експериментально дослідити вплив політипії на структурні перетворення в кристалах TlGaSe₂, насамперед на ФП, які пов'язані з виникненням в них неспівмірної фази.

Метод дослідження – у роботі використовувався комплексний метод рентгенографічних досліджень і вимірювань температурних залежностей діелектричної проникності кристалів. Рентгеноструктурні дослідження зразків TlGaSe₂ проводилися за допомогою автоматизованої установки, створеної на базі рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07. Аналіз результатів, отриманих під час проведення досліджень, проведено за допомогою стандартних комп'ютерних програм у рамках загально визначених теоретичних підходів.

Результати статті можуть бути використані для розробки на основі кристалів TlGaSe₂ функціональних елементів для вимірювачів температури, тиску, піроелектричних приймачів електромагнітного випромінювання, температурних елементів пам'яті, а також для створення нових і вдосконалення існуючих теоретичних моделей виникнення і трансформації з температурою полярного стану в кристалах сегнетоелектриків-напівпровідників з неспівмірною фазою.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАПІВПРОВІДНИК, СЕГНЕТОЕЛЕКТРИК, СТРУКТУРА, ПОЛІТИП, ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД, НЕСПІВМІРНА ФАЗА, ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ.

ABSTRACT

Isaenko G.L. Incommensurate phase in the polytypes $TiGaSe_2$ crystals. / Galyna Isaienko // Herald of the National Transport University. – K.: NTU – 2013. – Issue. 27.

This paper is devoted to investigation of the polytypism influence on lattice structure changes at different thermal conditions in such ferroelectrics for C and 2C polytypes crystals $TiGaSe_2$ with incommensurate phases.

Object of investigation – phase transformations in the ferroelectrics-semiconductors $TiGaSe_2$.

Purpose - to investigation of the polytypism influence on lattice structure changes at different thermal conditions in such ferroelectrics as $TiGaSe_2$.

Investigation method – X-ray diffraction investigations were performed for the crystals of different technological parties at room temperature and the two polytypes characterized by the different values unit cell parameter c , namely C and 2C, were revealed. Permittivity measurements and X-ray diffraction investigations were performed for C and 2C polytypes crystals in the temperature range $T=90\div 300$ K.

KEY WORDS: SEMICONDUCTOR, FERROELECTRIC, STRUCTURE, POLYTYPE, PHASE TRANSITION, INCOMMENSURATE PHASE, PERMITTIVITY.

РЕФЕРАТ

Исаенко Г.Л. Несоразмерная фаза в политипах кристаллов $TiGaSe_2$. / Галина Леонидовна Исаенко // Вестник Национального транспортного университета. – К.: НТУ – 2013. – Вып. 27.

Работа посвящена исследованию особенностей температурных зависимостей диэлектрической проницаемости политипов C и 2C кристаллов $TiGaSe_2$ в областях фазовых переходов, которые сопровождаются возникновением несоизмерных фаз.

Объект исследования – фазовые переходы в сегнетоэлектриках-полупроводниках $TiGaSe_2$.

Цель работы – экспериментально исследовать влияние политипии на структурные преобразования в кристаллах $TiGaSe_2$, особенно на ФП, которые связаны с возникновением в них несоизмерной фазы.

Метод исследования – в работе использовался комплексный метод рентгенографических исследований и измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости кристаллов. Рентгеноструктурные исследования кристаллов $TiGaSe_2$ проводились с помощью автоматизированной установки, созданной на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07. Анализ результатов, полученных при исследованиях, был проведен с помощью стандартных компьютерных программ в рамках общепринятых теоретических подходов.

Результаты статьи могут быть использованы при разработке на основе кристаллов $TiGaSe_2$ функциональных элементов для измерения температуры, давления, пироэлектрических приемников электромагнитного излучения, температурных элементов памяти, а также для создания новых и усовершенствования существующих теоретических моделей возникновения и трансформации с температурой полярного состояния в кристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников с несоизмерной фазой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПОЛУПРОВОДНИК, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, СТРУКТУРА, ПОЛИТИП, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, НЕСОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ.