

НЕСОИЗМЕРИМАЯ ФАЗА В  $\beta$ - $TlInS_2$ 

В.А АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана,  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33  
(Поступило 08.02.96)

Предпринята попытка уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры (в интервале 79-250 К) низкотемпературной рентгенографией кристаллов  $TlInS_2$ . Показано, что с уменьшением температуры кристалла переходит из парафазы в несоизмеримую фазу ( $T=213$ К), которая существует до температуры 193 К. При 193 К несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует до 80 К. В некотором узком интервале температур (вблизи 195 К) сосуществуют две фазы - соизмеримая и несоизмеримая.

$TlInS_2$  - типичный представитель сильноанизотропных квазидвумерных кристаллов. Реальная структура этих кристаллов весьма богата макроскопическими дефектами. Поэтому длительное время не удавалось однозначно определить их кристаллическую структуру. Согласно обзору, приведенному нами в [1], имеются данные о наличии кристаллов  $TlInS_2$  моноклинной, тетрагональной, гексагональной и триклинной сингонии. С другой стороны, неоднозначность в стыковке слоев приводит к полнотипизму и тем самым смешиванию всех типов колебаний решеток.

Исследования тепловых [2-4], упругих [5,6] и диэлектрических [7,8] свойств  $TlInS_2$  указали на существование в этих кристаллах последовательности фазовых переходов. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных исследованию фазовых переходов в  $TlInS_2$ , нет четкой ясности о количестве фазовых переходов, о температурах, при которых они происходят, а тем более о природе и механизме превращений, наблюдаемых в этих кристаллах. В [9] 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  $q_1$  ( $\delta; \delta; 0.25$ ), а при  $T \approx 200$  К происходит переход в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу с учетверением элементарной ячейки вдоль оси "С". В [1] нами сообщались результаты изучения температурного поведения параметров решетки кристаллов  $TlInS_2$  методом порошковых дифрактограмм.

В настоящей работе, нами предпринята попытка уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры - прямым методом - низкотемпературной рентгенографией кристаллов  $TlInS_2$ .

В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки  $TlInS_2$  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  $\beta$ -модификации с пространственной группой симметрии  $F2_1/m$  [10]. Параметры элементарной ячейки, определяемые рентгенографическим методом при комнатной температуре, составляли:  $a=b=7,768 \text{ \AA}$ ,  $c=30,018 \text{ \AA}$ ,  $\beta=90,17^\circ$ . Условия эксперимента нами детально описаны в [3].

На рис.1 приведена температурная зависимость параметра решетки в интервале температур 79-250 К. На кривой наблюдается ряд аномалий, свидетельствующих о наличии в этом кристалле последовательности фазовых переходов. При  $T = 218$  К обнаружен излом на кривой  $C(T)$ , т.е. коэффициент линейного расширения изменяется скачком. При 193-197 К коэффициент линейного расширения имеет максимум. Излом параметра решетки  $C$  наблюдается также при 170 К.

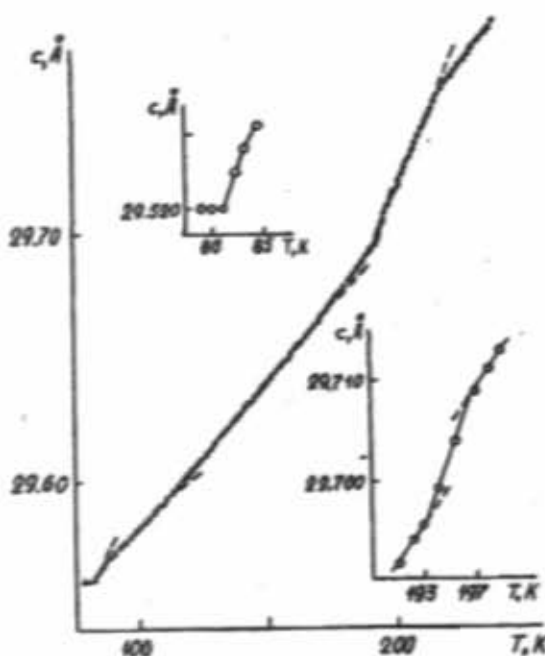


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки монокристалла  $TlInS_2$

Наши рентгенографические исследования теплового расширения показали наличие аномалий на температурной зависимости параметра решетки  $C$  при  $T_1=218$ К,  $T_2=193+197$  и  $T_3=170$  К, что хорошо согласуется с данными [1,9,11].

Как предполагается в [9], при  $T_1$  происходит переход в несоизмеримую фазу, а при  $T_2$  образуется соизмеримая фаза с учетверением элементарной ячейки вдоль оси  $z$ . Природа перехода при  $T_3$  пока не выяс-

на. Кроме этих переходов, нами впервые на кривой температурной зависимости параметра решетки  $C$  в интервале температур 79-81 К обнаружен инвариантный эффект, т.е. в этом интервале температур параметр решетки  $C$  практически не изменяется, а при  $T=85$  и  $\approx 120$  К наблюдаются изломы.

В литературе имеется ряд экспериментальных работ, в которых при исследовании теплового расширения кристаллов в некоторых интервалах температур наблюдается инвариантный эффект, т.е. коэффициент линейного расширения в некоторых кристаллографических направлениях или во всех равен нулю [12-14]. Следует отметить, что у всех этих кристаллов наблюдается несоизмеримая фаза. Более того, в [15] при исследовании твердых растворов  $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  установлена прямая связь инвариантного эффекта с несоизмеримостью. Показано, что в системе  $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  интервал инвариантного эффекта однозначно определяет температурные границы несоизмеримой фазы. При изменении состава с увеличением  $x$  температурные границы несоизмеримой фазы и интервалы инвариантного эффекта синхронным образом смещаются в область более низких температур. Таким образом можно предположить, что в  $PbInS_2$  в интервале температур 79-81 К существует несоизмеримая фаза.

В результате рентгеновской дифракционной спектроскопии  $PbInS_2$  от плоскостей  $(001)$  в интервале температур 135-220 К показано, что вблизи узлов  $001$  обратной решетки с  $l$  четным появляются спутники. Следует отметить, что для данной структуры рефлексы  $001$  с  $l=4n$  очень большие, в то время, как рефлексы  $001$  с  $l=4n+2$  очень слабые и их интенсивности сравнимы с интенсивностью спутников. Для анализа сверхструктуры были выбраны участки дифракционного спектра вблизи рефлексов  $001$  с  $l=4n+2$ , так как в этом случае исключались искажения, вносимые "крыльями" сильных брэгговских рефлексов  $001$  с  $l=4n$ .

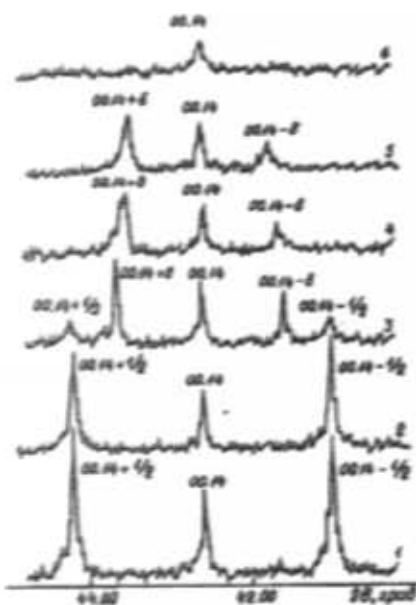


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса  $0014$  кристалла  $\beta$ - $PbInS_2$ , полученные при разных температурах образца.  $T$ , К: 1-80, 2 - 193, 3 - 195, 4 - 200, 5 - 213, 6 - 215.

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса  $0014$ , полученные от образцов при различных температурах. Из этого рисунка видно, что при  $T=215$  К на дифрактограмме появляется только рефлекс  $0014$ . С уменьшением температуры кристалл из парафазы переходит в несоизмеримую фазу. Свидетельство тому - появление спутников вокруг узла  $0014$  в точках  $(0014 \pm \delta)$  при 213 К. Дальнейшее уменьшение температуры образца сопровождается небольшим ростом интенсивности спутников и увеличением расстояния между ними. Интересное явление наблюдается при температуре 195 К, при которой еще не исчезает несоизмеримая фаза и уже появляется соизмеримая с вектором модуляции  $q_c = (1/2)c^*$  рис.2, т.е. в некотором узком интервале температур в кристалле  $PbInS_2$  сосуществуют две фазы - соизмеримая и несоизмеримая. При температуре 193 К несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует вплоть до 80 К.

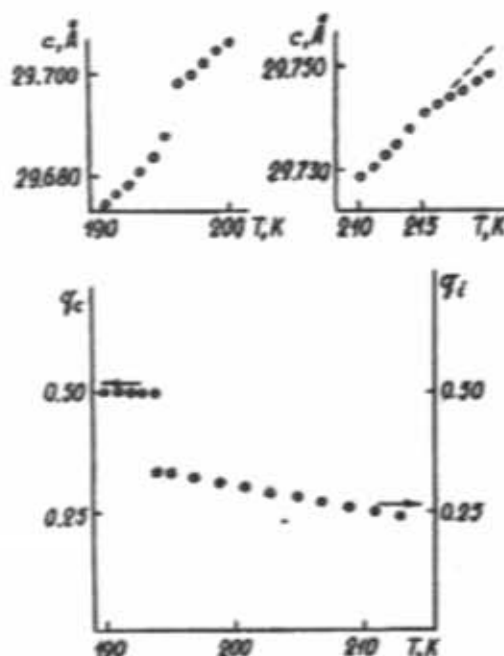


Рис.3. Температурные зависимости векторов модуляции  $q_1$ ,  $q_c$  и параметра решетки  $\beta$ - $PbInS_2$ .

На рис. 3 приведены температурные зависимости векторов модуляции  $q_1$ ,  $q_c$  в интервале температур 220-187 К и параметра кристаллической решетки  $C$  в окрестности фазовых переходов. Видно, что с уменьшением температуры  $q_1$  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  $T_1$  наблюдается только излом (фазовый переход II рода), в то время как при переходе несоизмеримая - соизмеримая фаза ( $T_2$ ) происходит скачок параметра решетки (фазовый переход I рода).

Наши результаты отличаются от результатов работы [9], где методом дифракции нейтронов показано, что происходит учетверение элементарной ячейки вдоль оси  $C$  в области существования соизмеримой

фазы, а параметр несоизмерности  $\delta$  остается постоянным с изменением температуры. Учитывая склонность кристаллов  $TlInS_2$  к полиморфизму и возможность кристаллизоваться в разных кристаллических сингониях, эти расхождения, вероятнее всего, можно

объяснить использованием различных образцов.

В заключении автор благодарит Шелега А.У. и Гашимзаде Ф.М. за обсуждение результатов, Плющ О.Б. за помощь в проведении рентгеновских экспериментов.

- [1] В.А. Алиев, Э.Ф. Багирзаде, Г.Д. Гусейнов, Н.З. Гасанов. Кристаллическая структура и фазовые превращения в  $TlInS_2$ ,  $TlGaSe_2$ . Препринт № 212 Институт Физики Баку, 1987 - 54 с.
- [2] Е.С. Крупникова, Ф.Ю. Алиев, Р.Г. Оруджев - ФТТ, 1992, т.34, № 9, с. 2935-2937.
- [3] О.Б. Плющ, А.У. Шелег, В.А. Алиев, Г.Д. Гусейнов - ФТТ, 1989, т. 31, № 7, с. 257-260.
- [4] К.К. Мамедов, А.М. Абдуллаев, Е.М. Керимова - Physica Stat. Solidi (a), 1986, v. 94, № 1, p. 115-119.
- [5] Ю.В. Илизавский, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, В.М. Стернин, М.Ю. Сеидов. - ФТТ, 1991, т. 33, № 1, с. 104-109.
- [6] Ю.П. Гололобов, И.Н. Саливонов. - ФТТ, 1991, т.33, № 1, с. 298-299.
- [7] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Т.С. Мамедов. - ФТТ, 1992, т. 34, № 6, с. 1829-1833.
- [8] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, М.Ф. Салаев, Ф.А. Михайлов. - 1993, т. 35, № 2, с. 348-354.
- [9] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. - Письма в ЖЭТФ, 1984, т.39, № 6, с. 245-247.
- [10] T.J. Isaacs. - Z. Crystallogr., 1975, v.141, № 1-2, p. 104-108.
- [11] N.A. Abdullayev, K.R. Allakhverdiev, G.L. Belenkii, T.G. Mamedov, R.A. Suleimanov, Ya.N. Sharifov. - Sol.St.Comm., 1985, v.53, № 7, p. 601-603.
- [12] Y. Uesu, T. Dgava, N. Hanami, B.A. Strukov, T. Kasayashi. - Phys.Stat.Sol. (a), 1981, v. 67, № 2, p. 693-699.
- [13] Da Costa Lamas, S.L. Chang, P. Caticha-Ellis. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 68, p. 173-178.
- [14] S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman. - Ferroelectrics, 1986, v. 67, № 1, p. 371-377.
- [15] Т.К. Парсамян, С.С. Хасанов, В.Ш. Шехтман. - ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1665-1668.

V.Ə. Əliyev

### $\beta$ - $TlInS_2$ KRİSTALLARINDA ÖLÇÜSÜ UZLAŞMAYAN FAZA

$TlInS_2$  kristallarında ölçüsü uzlaşan və uzlaşmayan fazalar və onların mövcud olduğu temperatur sərhədləri, mikroskopik səviyyədə rentgen difraktometriyası üsulu ilə tədqiq olunmuşdur.

V.A. Aliyev

### THE INCOMMENSURATE PHASE OF $TlInS_2$

The limits of the incommensurate phase existence and the dynamic dependence of its parameters on temperature by means of the low-temperature X-ray crystallography of  $TlInS_2$  have been investigated (in interval 79-250 K). It is established, that if the temperature decreases, then the crystal transits from the para-phase to the incommensurate one ( $T=213$  K) which exists up to the temperature 193 K. At the temperature 193 K the incommensurate phase disappears, the only commensurate phase exists up to temperature 80 K. In some small temperature interval (near 195 K) the commensurate and incommensurate phases exist together.

Редактор: Ф.М. Гашимзаде