

## РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МОНОКЛИННОГО $TlInS_2$ В ГЕКСАГОНАЛЬНУЮ ФАЗУ

О.З.АЛЕКПЕРОВ, А.И.НАДЖАФОВ, А.Р.Аль-ФАКИХ

*Институт Физики НАН Азербайджана*

*AZ 1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Изучено влияние длительного  $\gamma$ -облучения монокристаллов  $TlInS_2$  моноклинной структуры. Сравнением рентгенограмм образцов установлено, что длительное облучение приводит к поликристаллизации монокристалла моноклинной структуры с дальнейшим образованием гексагональной фазы. Образование гексагональной фазы происходит смещением атомов в моноклинной структуре, минуя аморфизацию кристалла, о чем свидетельствует тот факт, что рефлексы дифрактограмм на различных этапах облучения не исчезают, а подвергаются уширению. По мере облучения образца в его рентгенограммах появляются новые рефлексы характерные рефлексам гексагональной структуры. Предполагается, что структурное превращение происходит, в основном, смещением атомов In из центров тетраэдров  $InS_4$  в центры октаэдрических пустот с образованием октаэдров  $InS_6$ . В спектрах фотопроводимости облученных кристаллов регистрируется как край гексагональной ( $E_g \approx 1.1\text{эВ}$ ), так и моноклинной ( $E_g \approx 2.2 \div 2.4\text{эВ}$ ) фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что кристаллы  $TlInS_2$  в зависимости от условий получения кристаллизуются в пяти стабильных структурных модификациях. Помимо хорошо исследованной моноклинной (М) структуры получаемой, как правило, при росте  $TlInS_2$  из стехиометрического расплава методом Бриджмена – Стогбаргера (БС), существуют триклинная (ТрМ), гексагональная (ГМ), тетрагональная (ТМ) и орторомбическая (ОМ) модификации этого соединения. Еще в первых работах по получению этого [1-5] и других соединений  $A^3B^3C_2^6$  сообщалось о наличии указанных модификаций в поликристаллических слитках. Дальнейшие исследования показали, что рост кристалла в той или иной модификации зависит от незначительного (не более 1 ат.%) нарушения стехиометрии в пользу одного из элементов состава. Так например, при росте методом БС избыток Тl и In приводит к кристаллизации  $TlInS_2$  в Г и Тр модификациях, соответственно [6-7]. А длительный отжиг в парах серы при определенных температуре и давлении паров серы переводит моноклинный слоистый кристалл  $TlInS_2$  в слоисто-цепочечные О- и Т-модификации этого соединения [8,9]. Тонкие аморфные пленки этого состава, полученные разными методами, после отжига в вакууме, согласно [10] и [11], кристаллизовались соответственно в Г- и Т-структуре. Отметим, что М- и Тр-модификации  $TlInS_2$  имеют очень близкие полупроводниковые и кристаллографические параметры. Различие ширин запрещенных зон этих полупроводников того же порядка что и различие для разных политипов М-кристалла, и это различие хорошо согласуется моделью деформационного потенциала с учетом небольшого различия параметров решетки этих модификаций [7]. Сегнетоэлектрический фазовый переход (СФП), наблюдаемый при охлаждении кристалла М- $TlInS_2$ , имеет место, практически, в том же интервале температур (195÷240К) и в Тр-  $TlInS_2$  [7]. Политипия, как кратное различие параметра решетки с М- $TlInS_2$  ( $c \approx 15\text{А}$ ,  $c \approx 30\text{А}$  и т.д.), по-видимому, имеет место и в Тр- $TlInS_2$ . Визуально недоступную идентификацию М- и Тр-модификаций можно осуществить лишь при помощи рентген-дифрактограмм. Другие эксперименты, как край поглощения и определение температуры Кюри по СФП, могут быть информативными только в случае чистого Тр- или М- $TlInS_2$ , причем в случае

политипной однородности образца. Т- и О- модификации  $TlInS_2$  имеют цепочечную структуру, и это позволяет отличить их от моноклинных кристаллов.

$\Gamma$ - $TlInS_2$  по своим параметрам и визуально существенно отличается от других модификаций этого соединения. Он является кристаллом черного цвета с шириной запрещенной зоны при  $T=300K$  значительно меньше ( $E_g \approx 1.1 \text{ эВ}$  [6]), чем для М- ( $E_g \approx 2.2-2.45 \text{ эВ}$  для разных политипов [7]), Тр ( $E_g \approx 2.36 \text{ эВ}$  известна только для политипа  $c \approx 30 \text{ \AA}$ ), О- ( $E_g \approx 2.52 \text{ эВ}$  [8]) и Т- ( $E_g \approx 1.87 \text{ эВ}$  [9]) модификаций. Удельное сопротивление (мы отвлекаемся от факта, что оно зависит от концентрации неконтролируемых примесей)  $\Gamma$ - $TlInS_2$  на 3÷5 порядков меньше, чем для других модификаций  $TlInS_2$ . Известно о наличии двух политипов  $\Gamma$ - $TlInS_2$ , отличающихся, в основном, значением параметра решетки  $c$  ( $a \approx 3.83 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 14.85 \text{ \AA}$  и  $c \approx 22.23 \text{ \AA}$  [4]). Политип с параметром  $c=22.23 \text{ \AA}$  имеет пространственную группу  $R\bar{3}m$  [4] (ромбоэдрическая сингония в гексагональной установке), а политип  $c=14.85 \text{ \AA}$   $P6m2$ .

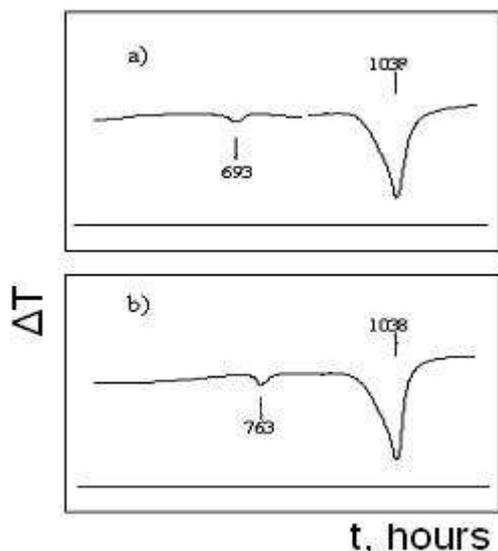
В данной работе нами исследована возможность структурных преобразований  $M-TlInS_2$  под действием длительного влияния радиации. Основанием для такой возможности явились следующие известные факты. Во-первых, как электронное, так и  $\gamma$ -облучение создает в кристалле собственные дефекты, выбивая атомы из узлов решетки, образуя пары Френкеля: межузельные атом-вакансии. Причем эти пары с наибольшей вероятностью создаются вблизи заряженных неконтролируемых примесных центров с образованием примесных комплексов. В случае  $\gamma$ -облучения это осуществляется свободными электронами, образованными в результате поглощения  $\gamma$ -квантов электронами внутренних оболочек атомов кристалла. Во-вторых, из синергетического принципа теории хаоса известно, что наличие притока энергии в систему приводит к структурированию, а для систем, имеющих структуру может приводить к образованию новой, более устойчивой структуры, в которой свободной энергии меньше. В-третьих, структурные элементы  $M-TlInS_2$  очень схожи со структурными элементами гексагональной модификации этого соединения.

Основными структурными элементами  $M-TlInS_2$  являются тетраэдры  $InS_4$ , в центре которых находится атом  $In$  и тригональные призмы, в центре которых расположен атом  $Tl$ . Четыре тетраэдра  $InS_4$  образуют большой тетраэдер  $In_4S_{10}$ , внутри которой имеется октаэдрическая пустота. Если атом  $In$  из центра тетраэдра  $InS_4$  переместится в центр пустого октаэдра, то один из основных элементов структуры  $M-TlInS_2$  преобразуется в основной элемент структуры  $\Gamma$ - $TlInS_2$  – октаэдр  $InS_6$ , в центре которого расположен атом  $In$ .

Как показано далее, из дифференциального-термического анализа (ДТА)  $\Gamma$ - $TlInS_2$  при комнатной температуре является более устойчивой фазой, чем  $M-TlInS_2$ .

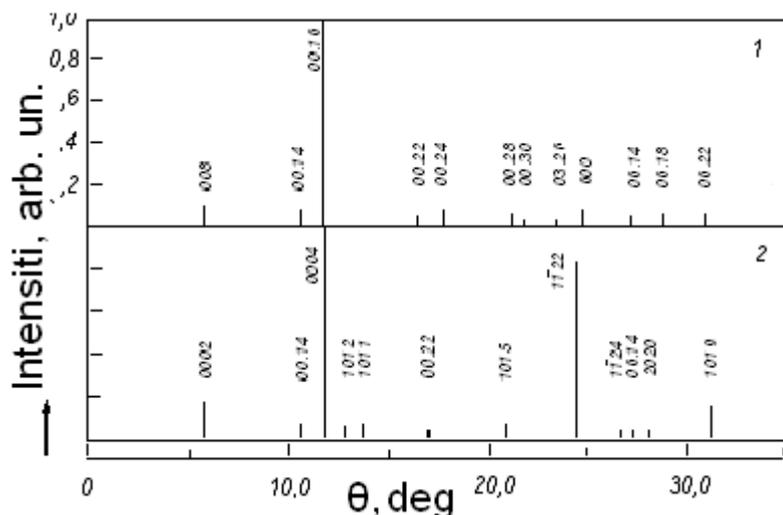
#### ДТА $\Gamma$ - $TlInS_2$

На Рис.1 приведены кривые ДТА двух образцов  $\Gamma$ - $TlInS_2$  (а) и (б), полученных разными методами соответственно с использованием избытка  $Tl$  (менее 1 ат.%) по сравнению со стехиометрическим составом [6] и  $\Gamma$ - $TlInS_2$ , полученного при длительном отжиге  $M-TlInS_2$  при  $T=673 \pm 2K$  в течении 30 дней. Кривая ДТА  $M-TlInS_2$  не имеет никаких особенностей до температуры плавления образца  $T=1033 \pm 2K$ . Кривые (а) и (б) имеют особенности соответственно при  $765 \pm 2K$  и  $695 \pm 2K$ , которые соответствуют поглощению тепла. После охлаждения до комнатной температуры образцы имеют моноклинную структуру. Таким образом образцы  $\Gamma$ - $TlInS_2$  в зависимости от способа получения при  $765K$  и  $695K$  переходят в моноклинную фазу. Отметим так же, что при длительном отжиге в течении около 30 дней при  $T=673K$   $M-TlInS_2$  переходит в  $\Gamma$ - $TlInS_2$ .



**Рис.1.**

Термограммы образцов  $\Gamma$ - $TlInS_2$ : а- легированного 1 ат.% Tl; б- кристалл  $\Gamma$ - $TlInS_2$ , полученный из М- $TlInS_2$  вакуумным отжигом при  $T=673\pm 5$  К в течении 30 дней.



**Рис.2.**

Диффрактограммы образцов  $TlInS_2$  с поверхности (001). 1-диффрактограмма исходного образца поли типа  $c=60\text{\AA}$ ; 2 диффрактограмма облученного дозой 1500 Мрад.

### ОБЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ М- $TlInS_2$ И АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММ

Монокристаллы М- $TlInS_2$ , вырезанные в виде параллелепипедов размерами  $3\times 2\times 1\text{ мм}^3$ , подвергались длительному  $\gamma$ -облучению источником  $Co^{60}$  в несколько этапов. Величина радиации в зоне образца составляла  $\sim 60$  Рент.сек $^{-1}$ . На первых этапах облучения М- $TlInS_2$  (до 400 Мрад) проводились исследования влияния  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства и на СФП. Полученные результаты, заключающиеся в уменьшении диэлектрической проницаемости, в температурном уширении СФП и сдвиге температуры Кюри  $T_c$  (в данном случае температуры диэлектрической аномалии (ДА)) в сторону низких температур, были аналогичны результатам работ [12-13]. Облучение дозой более 500 Мрад привело к исчезновению ДА и возможно СФП в М- $TlInS_2$ . После длительного облучения (более 1500 Мрад) поверхность образца почернела. Черный слой на поверхности образца имел толщину порядка 10 мкм. Поэтому были проведены структурные измерения облученных образцов. На Рис.2(а) и Рис.2(б) приведены рентгенограммы слоистой поверхности образцов (001) исходного и облученного до 1500 Мрад. Рефлекс облученного кристалла, расположенный при  $\theta=31.15^\circ$  с интенсивностью 14, идентифицирован как (119) для  $\Gamma$ - $TlInS_2$  с параметрами решетки  $c=22.41$ ,  $a=3.84$ . В исходном кристалле имеется рефлекс (0038) с позицией  $\theta=31.30$  и относительной интенсивностью 8. Рефлекс облученного кристалла с позицией  $\theta=24.40^\circ$  идентифицируется как рефлекс  $\Gamma(113)$   $c=22.41\text{\AA}$  или (008)  $c=14.88\text{\AA}$  и имеет относительную интенсивность 93. У исходного образца близкий по позиции рефлекс  $\theta=24.33^\circ$  имеет интенсивность  $15\div 17$ . Очевидно, что если эти два рефлекса принадлежали бы М- $TlInS_2$ , то в результате облучения они имели бы лишь меньшую интенсивность. Рефлекс при  $\theta=21.84^\circ$  с интенсивностью 6 наблюдается с поверхности и в порошкограммах облученного образца и

соответствует (00.30) и (05.10) или (00.28) политипа  $c=60\text{\AA}$  моноклинного кристалла. Причем его интенсивность в исходном М-кристалле такая же. Рефлекс при  $\theta=13.80^\circ$  отсутствует в М-кристалле и соответствует (101) и (007) рефлексам  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$  ( $c=22.41\text{\AA}$ ), соответственно. Рефлекс при  $\theta=12.90^\circ$  с интенсивностью 6 и 14 в порошкограммах отсутствует в  $\Gamma$ -структуре и может соответствовать рефлексу МК при 12.60 в порошкограмме. Самый интенсивный рефлекс, полученный как с поверхности (001) так и из порошкограмм при  $\theta=11.92^\circ$ , является самым интенсивным как в  $\Gamma$ -, так и в М-кристалле. Отметим, что наличие рефлексов относящихся к М- $\text{TlInS}_2$  с отличными от нуля индексами  $h$  и  $k$  на дифрактограмме, снятой с поверхности облученного образца, свидетельствует о поликристаллизации М- $\text{TlInS}_2$ . Таким образом, анализ дифрактограмм свидетельствует о наличии на поверхности облученного образца  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$  с параметрами решетки  $a\approx 3.82\text{\AA}$ ,  $c\approx 22.41\text{\AA}$  и, частично, политипа  $c\approx 14.88\text{\AA}$ . Внутренняя часть облученного образца имеет желтый, типичный для М- $\text{TlInS}_2$ , цвет. В Таблице приведены угловые позиции, относительные интенсивности, межплоскостные расстояния, и идентификация рефлексов, полученных с поверхности и с порошкограмм исходного и облученного до 1500МРад образцов  $\text{TlInS}_2$ . Межплоскостные расстояния  $\Gamma$ -кристалла определялись по формуле

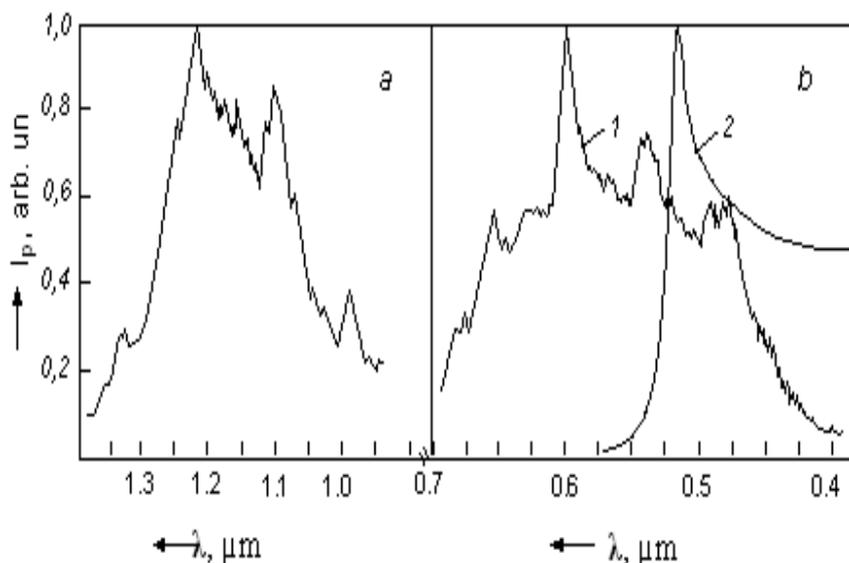
$$d_{hkl}^{-1} = (4/3)(h^2 + hk + k^2)a^{-2} + l^2c^{-2},$$

где  $a$  и  $c$  параметры решетки для  $\Gamma$ -кристалла,  $h, k, l$  индексы Мюллера. Полученные нами параметры  $c=22.41\text{\AA}$ ,  $a=3.843\text{\AA}$  несколько больше ( $c=22.23\text{\AA}$ ,  $a=3.83\text{\AA}$ ), чем в [4]. Часть рефлексов как поверхности, так и порошкограмм идентифицируются как политип  $\Gamma$ - кристалла с параметрами  $c=14.88\text{\AA}$ ,  $a=3.83\text{\AA}$ , что так же несколько больше, чем значения, известные для данного политипа [6] ( $c=14.85\text{\AA}$ ,  $a=3.82\text{\AA}$ ). Отметим, что для  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$ , полученного вакуумным напылением аморфной пленки и дальнейшим отжигом при  $T=523\text{K}$  [10, параметры решетки, определенные из электронографических измерений имеют значения,  $a=3.81\text{\AA}$ ,  $c=14.91\text{\AA}$ . Большие значения параметров  $a$  и  $c$ , полученные в данной работе, обусловлены, по-видимому, наличием собственных дефектов, введенных в кристалл облучением. Общая характеристика рефлексов порошкограмм облученного кристалла (интенсивностей рефлексов и тот факт, что значительно большая часть из них идентифицируются как принадлежащие к М- $\text{TlInS}_2$ ) свидетельствует о том, что  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$  образуется на поверхности кристалла. Это, по-видимому, можно объяснить меньшим значением свободной энергии на поверхности кристалла, чем в объеме, отсутствием регулярности структуры в сторону вакуума и большей концентрацией примесных центров на поверхности. Эти факторы могут сыграть роль затравочных центров для образования  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$  на поверхности кристалла.

### ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОМ $\text{TlInS}_2$

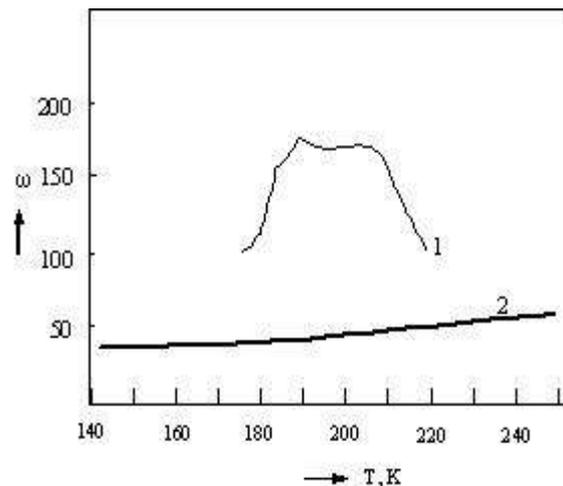
Согласно [6], край поглощения и ФП политипа  $c=14\text{\AA}$   $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$  расположены при энергии кванта  $\hbar\omega \approx 1.1\text{эВ}$ , а в разных политипах М- $\text{TlInS}_2$  край ФП расположен в интервале  $2.25\div 2.45\text{эВ}$  [7]. На Рис.3 приведены спектры ФП исходного (Рис.3.б) и облученного до 1500МРад (Рис.3.а,б) образца. Как видно из Рис.3.а, доминирующим в спектре ФП облученного образца является пик при  $\hbar\omega \approx 1.01\text{эВ}$ , который расположен при несколько меньшей энергии, чем для указанного политипа  $c=14.85\text{\AA}$   $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$ . С учетом того, что в облученных кристаллах, в основном, получен политип  $c=22.41\text{\AA}$ , пик при  $\hbar\omega \approx 1.01\text{эВ}$  можно отнести к краю данного политипа  $\Gamma$ - $\text{TlInS}_2$ . Пик ФП при  $\hbar\omega \approx 1.13\text{эВ}$ , по-видимому, относится к

краю полита типа  $c=14.85\text{\AA}$ . Некоторые максимумы ФП при меньших энергиях на этом рисунке можно отнести к примесной ФП  $\Gamma\text{-TlInS}_2$ , вследствие образования дефектов. Малый коэффициент поглощения при крае ( $\alpha \approx 170\text{см}^{-1}$  [6]) и тонкий слой  $\Gamma\text{-TlInS}_2$  на поверхности образца позволяет проникновению немалой части излучения (в  $\Gamma\text{-TlInS}_2$  в глубине края поглощения до  $2.5\text{эВ}$  коэффициент поглощения не превосходит  $1500\div 1700\text{см}^{-1}$ ;  $e^{-\alpha d} = e^{-1700 \times 0.001} \sim 17\%$ ) во внутрь  $\text{M-TlInS}_2$ , что позволяет регистрировать и спектр ФП  $\text{M-TlInS}_2$ , находящегося под тонким слоем  $\Gamma\text{-TlInS}_2$ . Таким образом, исследование спектра ФП облученного  $\text{TlInS}_2$  свидетельствует о наличии  $\Gamma$ -модификации на поверхности и  $\text{M}$ -модификации внутри облученного кристалла.



**Рис.3.**

Фотопроводимость исходного и облученного до  $1500\text{МРад}$  образца  $\text{TlInS}_2$ . а) – облученный; б)-1- облученный, 2-исходный.



**Рис.4.**

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\gamma$ -облученного образца  $\text{TlInS}_2$  в области температур СФП. 1-400  $\text{MRad}$  [13], 2-1500  $\text{MRad}$ . В исходном необлученном образце при ДА  $\epsilon=800$ .

На Рис.4 для сравнения приведены результаты температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  образцов  $\text{TlInS}_2$  при дозе  $400\text{МРад}$  [13] и последнего этапа облучения. Как видно из кривой  $\epsilon(T)$ , СФП исчезает при дозе  $1500\text{МРад}$ .

Авторы выражают благодарность Г.Г.Гусейнову и В.А.Гасымову за обсуждению результатов рентгенограмм.

1. D.Muller, F.Poltmann, H.Hahn, *Zs. Naturforschung*, **29(b)** (1974) 117.
2. W.Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, A.Ves, H.G.Schnering, **Phys. Rev.B**, **26** (1982) 3211.
3. H.Hahn, B.Wellman, *Die Naturwissenschaften*, **54** (2) (1967) 42.
4. K.-J.Range, G.Engert, W.A.Muller, A.Weiss, *Naturforschung*, **29 (b)** (1974) 181.
5. T.I.Isaacs, *Zs. Crystallograpy*, **141** (1-2) (1975) 104.
6. С.Н.Алиев, А.И.Наджафов, О.З.Алекперов, *Известия АН СССР, Неорг. Матер.*, **27** (1991) 621.
7. О.З.Алекперов, А.И.Наджафов, *Известия РАН, Неорг. Матер.*, **45** (2009) 9.

8. А.И.Наджафов, О.З.Алекперов, Г.Г.Гусейнов, *Известия РАН Неорг. Матер.*, **41** (2005) 1.
9. А.И.Наджафов, О.З.Алекперов, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXVI** №5 (2006) 63.
10. К.А. Агаев, В.А.Гасымов, М.И.Чирагов, *Кристаллография*, **18** (1973) 366.
11. Д.И. Исмаилов, М.Ф.Алиева, Е.С.Алескеров, Ф.И.Алиев, *ФТТ*, **37** (2003) 772.
12. А.У.Щелег, КВИодовская, С.В.Родин, В.А.Алиев, *ФТТ*, **39** (1997) 1088.
13. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, А.И. Наджафов, Ф.Т.Салманов, *ФТТ*, **47** (2005) 1665.

#### **RADIASIYA ILƏ STIMULLAŞMIŞ TIInS<sub>2</sub>-DƏ MONOKLIN - HEKSOQONAL STRUKTUR KEÇİDİ**

**O.Z.ƏLƏKBƏROV, A.İ.NƏCƏFOV, Ə.R.AI-FAKİH**

Monoklin qurluşlu TIInS<sub>2</sub>-monokristalında uzun müddətli  $\gamma$ -şüalanmanın təsiri araşdırılmışdır. Nümunələrin rentgen-difraktoqramlarının müqayisəsi ilə müəyyən edilmişdir ki, uzun müddətli  $\gamma$ -şüalanma monoklin kristalın polikristallaşmasına və daha sonra heksaqonal fazanın əmələ gəlməsinə gətirir. Heksaqonal fazanın əmələ gəlməsi, monoklin kristalın tam amorflanmadan, atomların qəfəsdə yerdəyişməsi nəticəsində baş verir ki, bu da şüalanmanın müxtəlif mərhələlərində difraktoqramlarda reflekslərin itmədən, ancaq genişlənməsi ilə təsdiqlənir. Şüalanma dozası artdıqca difraktoqramlarda heksaqonal fazaya xarakterik yeni reflekslər əmələ gəlir. Fərz olunur ki, struktur dəyişməsi, əsasən In atomlarının InS<sub>4</sub> tetraedrlərinin mərkəzindən oktaedrik boşluqların mərkəzinə sürüşməklə InS<sub>6</sub> oktaedrlərinin yaranması ilə baş verir. Şüalanmış nümunələrin fotokeçiricilik spektrlərində həm heksaqonal ( $E_g \approx 1.1$ эВ), həm də monoklin ( $E_g \approx 2.2 \div 2.4$ эВ) fazalı TIInS<sub>2</sub> birləşməsinin udma kənarına uyğun xətlər var.

#### **RADIATION-STIMULATED STRUCTURAL TRANSFORM OF THE MONOCLINIC TIInS<sub>2</sub> TO THE HEXAGONAL PHASE**

**O.Z.ALEKPEROV, A.I.NAJAFOV, A.R.AI-FAKIX**

Influence of the long-time  $\gamma$ -irradiation of the monocrystals TIInS<sub>2</sub> of the monoclinic structure has been studied. By comparing of the x-ray diffraction patterns of the samples, there has been determined that long-time irradiation leads to the polycrystallization of the monocrystal with the monoclinic structure with further formation of the hexagonal phase. Formation of the hexagonal phase takes place by the shift of the atoms in the monoclinic structure passing whole amorphisation of the crystal, which one can see through the reflexes of the diffraction patterns, when they do not disappear at the different stages of the irradiation process and instead become wider. During of irradiation of the sample, one can observe new reflexes in its x-ray diffraction pattern characteristic to the reflexes of the hexagonal structure. One can assume that structural transformation happens in general as a result of the shifting of the In atoms from the centres of the InS<sub>4</sub> tetraedrs to the centres of the octaedric emptiness by formation of the InS<sub>6</sub> octaedrs. Absorption edge of the hexagonal ( $E_g \approx 1.1$ eV) as well as monoclinic phase ( $E_g \approx 2.2 \div 2.4$ eV) has been registered from the spectrums of the photoconductivity of the irradiated crystals.

Редактор:Т.Мамедов