

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



СЗУ2Г1

Б-20

733/2-79

24-79

P14 - 11981

А.М.Балагуров, М.Длоуга, Г.М.Миронова

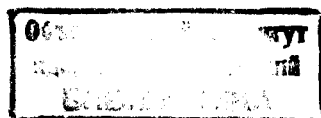
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
ДИСУЛЬФИДА ТАЛЛИЯ ГАЛЛИЯ

1978

P14 - 11981

А.М.Балагуров, М.Длоуга, Г.М.Миронова

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
ДИСУЛЬФИДА ТАЛЛИЯ ГАЛЛИЯ



Кристаллографические данные дисульфида таллия галлия

На нейтронном дифрактометре по времени пролета определены кристаллографические данные дисульфида таллия галлия, $TlGaS_2$. Кристалл имеет псевдотетрагональную симметрию со сверхструктурным периодом вдоль оси c , в 8,2 раза превышающим основной. Пр.гр. $P2_1$ или $P2_1/m$, $a = b = 7,314 \pm 0,004$, $c = 59,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ 10' \pm 7'$, $V_c = 3208,5 \text{ \AA}^3$, $Z = 32$.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Crystal Data for Thallium Gallium Disulfide

Crystal data for thallium gallium disulfide, $TlGaS_2$, have been determined using the time-of-flight diffractometer. This compound has been found to be pseudotetragonal with a superstructure along the c axis, $c/a = 8.2$. Space group is either $P2_1$ or $P2_1/m$, $a = b = 7.314 \pm 0.004$, $c = 59.99 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ 10' \pm 7'$, $V_c = 3208.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 32$.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

В последнее время большое внимание уделяется получению и исследованию сверхрешеток, которыми принято называть многослойные периодические структуры с основным периодом от 3 до 10 \AA , искаженным влиянием дополнительного потенциала с периодом, в десять и более раз превосходящим постоянную решетки^{/1/}. Кроме искусственно получаемых сверхрешеток, существуют соединения с естественным проявлением сверхпериодичности, например, сплавы типа $CuAu$, политипные полупроводниковые структуры, слоистые полупроводники и т.д. Представляет большой интерес как выявление такого рода соединений, так и изучение конкретных структурных особенностей, формирующих сверхпериод.

В настоящее время уже хорошо изучена сверхпериодичность в бинарных слоистых полупроводниках типа $GaSe$ ^{/2/}. Существенно меньше сведений имеется о тройных халькогенидах, часто также образующих слоевую структуру. Кристаллографические данные о соединении $TlGaS_2$ впервые приведены в работе^{/3/}, в которой этому кристаллу приписана тетрагональная симметрия с параметрами ячейки $a = 7,29 \pm 0,05$ и $c = 29,9 \pm 0,6 \text{ \AA}$, $c/a = 4,1$, т.е. обнаружена сверхструктура с учетверением основного периода вдоль оси c . В более поздней работе^{/4/} у изоморфного соединения $TlGaSe_2$, которое в^{/3/} классифицируется подобно $TlGaS_2$, как имеющее тетрагональную симметрию, обнаружено небольшое отклонение аксиального угла от 90° и увеличение периода вдоль оси c еще в два раза. Для параметров элементарной ячейки $TlGaSe_2$ в^{/4/} приводятся значения: $a = b = 7,60 \pm 0,08$, $c = 62,72 \pm 0,08 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ 20' \pm 5'$.

Таким образом, были основания полагать, что $TlGaS_2$ также является псевдотетрагональным и возможна сверхструктура с периодом, примерно в 8 раз превышающим основной.

Наши исследования были выполнены на импульсном реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ с помощью нейтронного дифрактометра по времени пролета /ДВП//^{5/}. Нейтронный ДВП обладает специфическими особенностями, позволяющими определять большие периоды в кристалле с хорошей точностью. Во-первых, он дает возможность проводить измерения сравнительно больших межплоскостных расстояний при углах рассеяния, близких к 180° , когда становятся малосущественными систематические ошибки, связанные с установкой и юстировкой кристалла. Во-вторых, метод времени пролета позволяет все измерения проводить при фиксированном угле рассеяния, т.е. исключаются какие-либо механические перемещения как образца, так и детектора, что также уменьшает влияние систематических ошибок.

Выбранный для эксперимента кристалл $TlGaS_2$ имел вид пластины толщиной ~ 1 мм, площадью около 1 см². Ось c элементарной ячейки кристалла перпендикулярна поверхности пластины. Основная часть экспериментальных данных получена при угле рассеяния 160° , контрольные измерения были выполнены при $2\theta = 166^\circ$. Измерялись дифракционные спектры сечений $[h0l]$, $[okl]$ и $[hhl]$. Экспериментальные данные об отражениях, которые затем использовались для определения параметров элементарной ячейки, приведены в табл. 1.

Экспериментальные спектры обрабатывались по программе DIFPAT^{6/}, в которой для определения основных параметров дифракционного пика применяется метод совмещения некоторой модельной функции с реальным объектом /подробнее см./^{7/}/. В качестве моделей мы использовали наиболее интенсивные дифракционные пики от $TlGaS_2$: (0088) для пиков с $\lambda < 2 \text{ \AA}$ и (0048) для пиков с $\lambda > 2 \text{ \AA}$. Модельные пики проходили процедуру сглаживания и вводились в программу обработки в виде гистограммы.

Определенные таким образом положения пиков, обозначаемые далее P_j , обрабатывались по программе

Таблица 1

Экспериментальные данные об отражениях от $TlGaS_2$ при $\theta = 80^\circ$. Приведены индексы Миллера, номер канала анализатора /при ширине канала 32 мкс/ и интегральная интенсивность пика в п/ч.

h k l	N_s	I	h k l	N_s	I
0 0 16	3339	200	0 4 0	1631	1149
0 0 24	2228	99	0 8 0	818	3676
0 0 32	1673	220	0 12 0	547	1038
0 0 40	1339	137	0 16 0	411	76
0 0 44	1218	6			
0 0 48	1117	1541	0 2 30	1569	380
0 0 52	1033	5	0 3 45	1046	647
0 0 56	958	1295	0 5 75	631	49
0 0 72	746	1364			
0 0 80	673	21	0 1 27	1898	601
0 0 88	612	1790	0 2 54	951	490
0 0 96	561	153			
0 0 104	518	37	0 4 48	922	1280
0 0 120	450	22	0 5 60	750	308
4 0 0	1631	696	2 2 20	1746	969
8 0 0	818	2860	4 4 40	875	314
12 0 0	547	730	6 6 60	586	298
16 0 0	411	47			
			2 2 28	1468	4296
1 0 29	1774	910	4 4 56	738	600
2 0 58	890	1201			
			2 2 44	1080	756
4 0 32	1169	86	4 4 88	542	420
5 0 40	924	1079			
10 0 80	465	104	4 4 0	1154	2784
			8 8 0	579	960

PARAM^{6/}, с помощью которой определялись собственно параметры элементарной ячейки кристалла. Эта программа минимизирует функционал

$$\chi^2 = \sum (P_j - P_B)^2 / \sigma^2, \quad /1/$$

где P_B - вычисленное положение пика, σ^{-2} - весовые множители, сумма берется по экспериментальным точкам. Для вычисления P_B использовалась формула

$$P_B = C_n / H + P_0, \quad /2/$$

где $C_n = 2 \cdot \frac{m}{h} \cdot \frac{L \sin \theta}{\tau_0}$ - постоянная прибора, в которую

входят m - масса нейтрона, h - постоянная Планка, L - полное пролетное расстояние от замедлителя нейтронов до образца, τ_0 - ширина канала временного анализатора, P_0 - сдвиг между запуском анализатора и импульсом мощности реактора, H - модуль вектора обратной решетки, определяемый выражением

$$H^2 = \sum_i \sum_j h_i h_j \vec{b}_i \vec{b}_j, \quad /3/$$

где h_i - индексы Миллера, \vec{b}_i - элементарные трансляции в обратной решетке кристалла, связанные с параметрами элементарной ячейки \vec{a}_i , системой уравнений $\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij}$. δ_{ij} - символ Кронекера. Постоянная прибора определялась в измерениях со стандартными образцами /для этой цели использовались поликристаллы алмаза, кремния и молибдена/, при $2\theta = 160^\circ$ и $\tau_0 = 32$ мкс $C_n = /879,79 \pm 0,18/ \text{ \AA}$. Весовые множители в /1/ определялись из соотношения

$$\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_0^2 + (\delta \cdot P_0)^2, \quad /4/$$

где σ_p^2 - статистическая дисперсия P_0 , σ_0 и δ - минимальные абсолютная и относительная погрешности. Величины σ_0 и δ вводились для выравнивания весов экспериментальных точек и полагались равными 0,05 и 0,0001 соответственно. При минимизации функционала /1/ варьировались $|\vec{b}_i|$, косинусы углов между \vec{b}_i и \vec{b}_j и величина P_0 .

Параметры элементарной ячейки определялись в две стадии: сначала находились величины b_1 , b_2 и b_3 из спектров от базисных плоскостей (h00), (0k0) и (00l) соответственно, затем при фиксированных b_i

находились углы α^* , β^* и γ^* из спектров от сечений [okl], [hol] и [hhl], соответственно, причем γ^* определялось при фиксированных α^* и β^* . В табл. 2 приведены экспериментальные и вычисленные положения пиков для плоскости (001), среднеквадратичные отклонения P_0 , определенные по /4/, и величины отклонения P_B от P_0 в единицах $\sigma: (P_0 - P_B) / \sigma$.

Для линейных параметров обратной решетки получены следующие значения:

$$b_1 = b_2 = 0,13674 \pm 0,00004 \text{ \AA}^{-1} \quad (\chi_n = 0,90)$$

$$b_3 = 0,016671 \pm 0,000002 \text{ \AA}^{-1} \quad (\chi_n = 2,21) \quad /6/$$

для угловых параметров:

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ 00' \pm 18' \quad (\chi_n = 0,43)$$

$$\gamma^* = 89^\circ 50' \pm 7' \quad (\chi_n = 1,5), \quad /7/$$

здесь $\chi_n = (\chi^2 / n - m)^{1/2}$, n - число экспериментальных точек, m - число варьируемых параметров. Контрольные измерения спектров от (001) при $2\theta = 166^\circ$ дали для $b_3 = 0,016676 \pm 0,000002 \text{ \AA}^{-1}$, что в пределах двух статистических стандартных отклонений совпадает с результатом /6/.

Для параметров элементарной ячейки кристалла, предполагая, как и для TlGaSe_2 пр.гр. $P2_1$ или $P2_1/m$, имеем из /6/ и /7/:

$$a = b = 7,314 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 59,986 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad /8/$$

$$\gamma = 90^\circ 10' \pm 7'.$$

Хотя точность определения аксиального угла γ невелика, факт удвоения параметра c по сравнению с величиной, найденной в /3/, несомненен, т.к. наблюдалось большое число пиков с нечетными l / (1029), (0345), (0127) и др./.

Таблица 2

Экспериментальные и вычислительные положения дн-
 фракционных пиков от плоскости (001) $TlGaS_2$ при
 $\theta = 80^\circ$, n - номер порядка отражения

n	N_e	σ	N_p	χ
16	3339,0	0,4	3340,0	-3,2
24	2228,4	0,2	2228,5	-0,3
32	1672,9	0,2	1672,7	1,0
40	1339,5	0,2	1339,2	1,8
44	1218,5	0,4	1217,9	1,5
48	1117,3	0,1	1116,8	3,6
52	1033,0	0,9	1031,3	1,9
56	958,0	0,1	958,0	-0,6
72	745,9	0,1	764,3	-3,9
80	673,3	0,6	672,2	1,8
88	611,8	0,1	611,5	2,6
96	560,8	0,1	561,0	-1,8
104	517,8	0,2	518,3	-2,3
120	449,6	0,3	449,8	-0,9

Ошибки параметров в /8/ не учитывают неопределенности в постоянной прибора и неточностей при установке и юстировке образца. При $2\theta = 160^\circ$ все систематические погрешности составляют примерно $5 \cdot 10^{-2} \%$. Учтя их, получим окончательные кристаллографические данные для $TlGaS_2$.

Симметрия: $P2_1$ или $P2_1/m$

$$a = b = 7,314 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 59,99 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad c/a = 8,2$$

$$\gamma = 90^\circ 10' \pm 7'$$

$$V_c = 3208,5 \text{ \AA}^3$$

/9/

$$Z = 32.$$

Эти величины фактически равны /с учетом удвоения "с" / значениям параметров из работы /3/, но точность их определения более чем в 10 раз лучше.

Итак, $TlGaS_2$, аналогично $TlGaSe_2$, обнаруживает /при комнатной температуре/ сверхструктурный период около 60 \AA . Выяснение конкретного механизма образования сверхструктуры требует определения положения атомов в ячейке.

В заключение авторы благодарят К.Р.Аллахвердиева за предоставление кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости под ред. В.Г.Гинзбурга и Д.А.Киржница. "Наука", М., 1977; Голубев Л.В., Леонов Е.И. Сверхрешетки. "Знание", М., 1977.
2. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Phys.St.Sol. 1975, 31A, p. 469.
3. Hahn H., Wellman B. Naturwissenschaften, 1967, 54, p. 42.
4. Isaaks T.J. J.Appl.Cryst. 1973, 6, p. 413.
5. Ананьев Б.Н. и др. ОИЯИ, 13-11113, Дубна, 1977.
6. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P10-11106, Дубна, 1977.
7. Zloказов V.B. Comp.Phys.Comm. 1978, 13, p. 389. Злоказов В.Б. ОИЯИ, P10-10350, Дубна, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 октября 1978 года.