

Й.М. Стахіра, Г.Д. Данилюк, Р.Є. Гладішевський
**Розсіювання рентгенівських променів шарами
в кристалах In_4Se_3 , Tl_2S**

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
тел. (0322) 394380, e-mail: danyljuk@electronics.wups.lviv.ua

Досліджено вплив одновісного тиску на структуру шаруватих кристалів. Показано, що одновісний тиск призводить до зміни інтенсивності рентгенівських променів в залежності від кута падіння променя і величини тиску. Розсіювання рентгенівських променів спричинено наближенням шарів і їх зсувом.

Ключові слова: шаруваті кристали, одновісний тиск, інтенсивності рентгенівських променів, розсіювання рентгенівських променів, зсув шарів.

Стаття поступила до редакції 21.11.2009 ; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Іонно-ковалентний зв'язок між атомами окремого шару та слабкий Ван-дер-Ваальсовий зв'язок між атомами сусідніх шарів призводить до сильної анізотропії фізичних властивостей в тому числі механічних, кристалів шаруватої структури. В даній роботі приводяться результати рентгеноструктурних досліджень кристалів дихалькогенідів In та Tl, які кристалізуються в шарувату структуру. Шаруваті монокристали In_4Se_3 та Tl_2S були вирощені методом Чохральського. Зразки представляли собою сколоті плоскопаралельні пластинки. Вісь росту знаходилась для кристалів Tl_2S в площині (0001), а для кристалів In_4Se_3 в площині (001), які є природною площиною сколювання (спайності) цих шаруватих кристалів. Вже перші кристалографічні дослідження сульфиду талію [1,2] показали, що кристалічна структура Tl_2S подібна до структури типу анти- CdI_2 , але з приблизно втричі більшими параметрами ґратки a і c . З метою уточнення параметрів кристалічної ґратки сульфиду талію G.Giester та інші [3] виконали рентгеноструктурні дослідження монокристалів і порошків Tl_2S і одержали такі результати: тригональна сингонія, просторова група $R\bar{3}$, $a = 12,150(2)$ Å, $c = 18,190(4)$ Å, елементарна комірка $Z = 27$ атомів (рис.1). Кристалічна структура In_4Se_3 належить до ромбоїдричної сингонії і описується просторовою групою $Pn\bar{m}$, $a = 15,296(1)$ Å, $b = 12,308(1)$ Å, $c = 4,0806(1)$ Å, елементарна комірка $Z = 28$ атомів (рис. 2).

Мета роботи полягала в дослідженні вплив

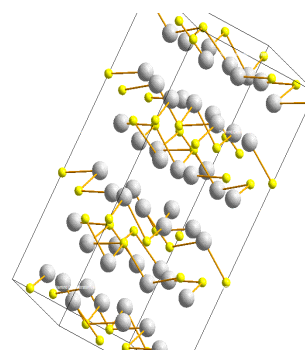


Рис.1. Структура шаруватого кристала Tl_2S :
● – Tl, ○ – S.

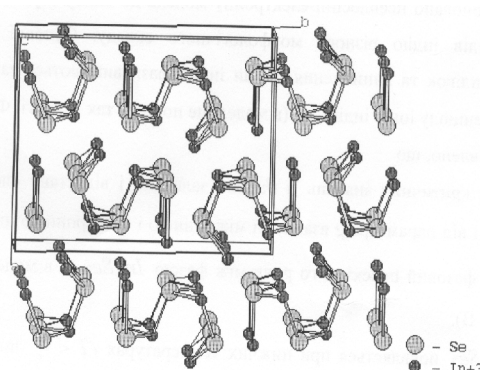


Рис.2. Структура шаруватого кристала In_4Se_3 .

одновісного тиску на структури шаруватих монокристалів In_4Se_3 та Tl_2S методом рентгеноструктурного аналізу.

I. Методика експерименту

Зразки для досліджування виготовляли шляхом сколювання кристалів по площині (100) та (0001) відповідно для In_4Se_3 та Tl_2S . Поверхні сколотих зразків були достатньо високої якості, а площа зразків знаходилась в межах $4,5 \div 5 \text{ мм}^2$. Одновісний тиск створювали перпендикулярно до зразка в околі від 2,5-10 МПа. Дослідження вплив одновісного тиску на структуру шаруватих кристалів проводились на модифікованій установці HZG-4a. В спеціально доробленій приставці для даного експерименту між двома скельцями поміщали зразки. Скельця вибирались такими, щоб було якомога менше поглинання рентгенівських променів. В нашому випадку це сапфірове і берилієве скельце. Використовували Cu- K_α випромінювання з кроком $0,02^\circ\text{-}0,05^\circ$ в інтервалі $30^\circ\text{-}145^\circ$. Провівши дослідження на порошках та кристалах отримали, що параметри ґратки $a = 15,294(2)\text{Å}$, $b = 12,310(1)\text{Å}$, $c = 4,0816(4)\text{Å}$ для In_4Se_3 та $a = 12,147(4)\text{Å}$, $c = 18,193(8)\text{Å}$ для Tl_2S і відповідають шаруватій структурі.

Показано, що площини для монокристалів In_4Se_3 , Tl_2S це (h00) та (00l) відповідно. Встановлено, що максимальне використання в експерименті тиски не приводили до пластичної деформації, що оцінювалось контролем розміру зразка. Для монокристалів In_4Se_3 та Tl_2S властива пружна деформація.

II. Результати і обговорення

В результаті порівняння рентгенограм недеформованих зразків і деформованих зразків In_4Se_3 , Tl_2S встановлено, що інтенсивність піків зазнає суттєвого зменшення при різних кутах в напрямку більших кутів (рис. 3-4). Така залежність інтенсивності при різному статичному тиску для монокристалів In_4Se_3 може бути пояснена тим, що одновісний тиск приводить до хаотичного зсуву шарів в щільній упаковці (в наборі моноатомних шарів зв'язаних між собою іонно-ковалентним зв'язком). При цьому зміна періодів кристалу в площині шарів складає приблизно $0,001 \text{ Å}$ і практично не змінюється з тиском. В роботі [4] показало, що в кристалі In_4Se_3 присутня анізотропія розсіювання рентгенівських променів, яка приводить до розширення дифракційних максимумів і вказує на порушення трансляційної симетрії монокристалу In_4Se_3 .

Відношення інтенсивності рентгенівських променів деформованого зразка до інтенсивності недеформованого зразка (e) має не монотонний характер. Для монокристалів In_4Se_3 при 3,5 МПа, максимальне відношення інтенсивності рентгенівських променів становить 83% ($130,08 \text{ \Xi}$), а мінімальне 60% ($35,14 \text{ \Xi}$) розсіювання рентгенівських променів. Розсіювання рентгенівських променів спричинено наближенням

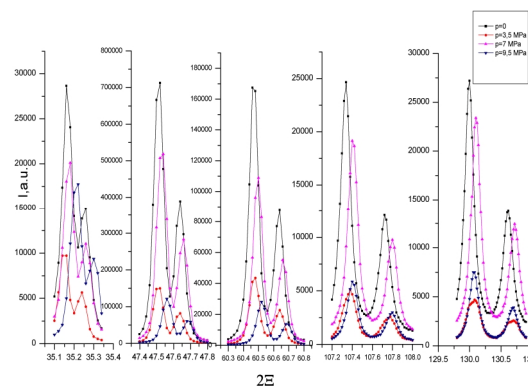


Рис. 3. Залежність інтенсивності від кута (2Ξ) для In_4Se_3 при різних тисках.

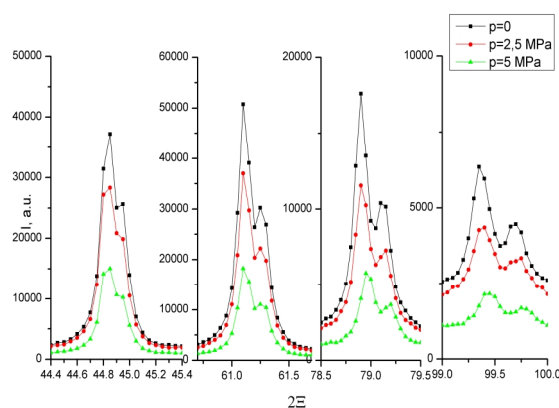


Рис. 4. Залежність інтенсивності від кута (2Ξ) для Tl_2S при різних тисках.

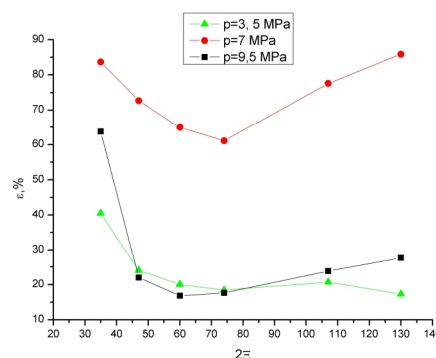


Рис. 5. Залежність e від кута (2Ξ) для In_4Se_3 при різних тисках.

шарів і їх зсувом. При тиску 7 МПа, розсіювання рентгенівських променів становить 14% ($130,1 \text{ \Xi}$) - 39% ($74,38 \text{ \Xi}$). При тиску 10 МПа розсіювання рентгенівських променів становить 83% ($47,56 \text{ \Xi}$, $60,52 \text{ \Xi}$). (рис.5) Щодо монокристалів Tl_2S то розсіювання рентгенівських променів 34% ($78,9 \text{ \Xi}$) при 2,5 МПа і 67% ($78,9 \text{ \Xi}$) при 5 МПа. (рис.6).

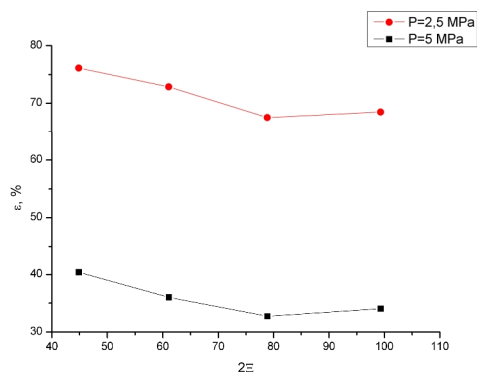


Рис. 6. Залежність I від кута (2θ) для Tl_2S при різних тисках.

Такі тиски не змінюють структуру окремого шару, а лише приводять до наближення та зсуву шарів один відносно іншого.

Таблиця 1

Значення величини U для монокристалів In_4Se_3 , Tl_2S при різних тисках			Tl_2S	
In_4Se_3				
$U, \text{Å}$	$U, \text{Å}$	$U, \text{Å}$	$U, \text{Å}$	$U, \text{Å}$
4,117	2,395	2,695	0,170	0,261
3,812	1,649	4,088	0,132	0,200
2,753	1,602	3,208	0,119	0,159
2,583	1,570	2,741	0,124	0,138
1,796	0,742	1,804		
1,648	0,522	1,512		
$p=3,5\text{Па}$	$p=7\text{Па}$	$p=9,5\text{Па}$	$p=2,5\text{Па}$	$p=5\text{МПа}$

Для визначення величини деформації зсуву

шарів ми порахували площу дифракційних максимумів і використали приведені формули [5]:

$$S = S_0 \times e^{-2B_j \frac{\sin^2 q}{l^2}} \quad (1)$$

$$B_j = 8p^2 \bar{U}_j^2 \quad (2)$$

$$U = \sqrt{\frac{B_j}{8p^2}} \quad (3)$$

де: S, S_0 – площа піків; U – середньо квадратичне зміщення (деформація зсуву шарів);

Висновки

Показано, що одноісний тиск призводить до зміни інтенсивності рентгенівських променів в залежності від кута падіння променя і величини тиску. Встановлено, що вплив одноісного тиску не змінює структуру окремого шару, але призводить до розсіювання рентгенівських променів, яке спричинено наближенням шарів і їх зсувом. Величина деформації зсуву шарів залежить від механічної напруги і складає 4 Å при тиску 10 МПа для In_4Se_3 , для Tl_2S при 5 МПа становить 0,26 Å. Це засвідчує про певну замкнутість окремого шару, що дає підставу для розгляду цих шаруватих кристалів, як системи двомірних наноструктур.

Стахіра Й.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників;
Данилюк Г.Д. – аспірант;
Гладішевський Р.Є. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] J.A.A. Ketelaar, E.W. Gorter. Die Kristalstruktur von Thallosulfid (Tl_2S) // *Z.Kristallogr.*, **101**. (24). pp.367-375 (1939).
- [2] Ман Л.И. Определение структуры Tl_2S методом дифракции электронов // *Кристаллография*, **15**, (3). сс.471-476 (1970).
- [3] G. Giester, C.L.Lengauer, E. Tillmanns, J. Zemann. Tl_2S : Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion // *J. Solid State Chem.*, **168**. pp.322-330 (2002).
- [4] О.И. Бодак, Ю.М. Оришин, В.П. Савчин, И.М. Стахира. Анизотропия рассеяния рентгеновых лучей слоистым кристаллом In_4Se_3 // *Кристаллография*, **25**. (3). сс. 628-629 (1980).
- [5] М.А. Порай-Кошиц. *Практический курс. Рентгеноструктурного анализа*. Издательство московского университета, **2**. сс.7-166 (1960).

Y.M. Stakhira, H.D. Danylyuk, R.Y. Hladyshvsky

Layer Scattering of X-Rays in the In_4Se_3 and Tl_2S Crystals

Ivan Franko L'viv National University, 50 Dragomanov Str.,
 L'viv, 79005, Ukraine, e-mail: danyljuk@electronics.wups.lviv.ua

Influence of uniaxial pressure on the structure of layered crystals is investigated. It is shown that uniaxial pressure changes the dependence of intensity X- rays from the angle of incidence ray and the value of pressure. The scattering of X-rays causes that layers become closer and shift.

Key words: layered crystals, uniaxial pressure, intensity X- rays, scattering of X-rays, shift of layers.