

P14-2001-51

В.И.Воронин¹, В.В.Щенников¹, И.Ф.Бергер²,
В.П.Глазков³, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко,
С.В.Тихомиров

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В ТРОЙНЫХ
СИСТЕМАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РТУТИ $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

¹Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

³РНИЦ «Курчатовский институт», Москва

1. Введение

Халькогениды ртути HgX ($X = S, Se, Te$) представляют большой интерес для исследований под давлением, поскольку в них происходят структурные [1-9] и электронные фазовые превращения [10]. Влияние давления на структуру бинарных систем халькогенидов ртути в последнее время интенсивно изучалось методом рентгеновской дифракции [5-9].

При давлении $P \sim 8 - 14$ кбар и комнатной температуре $HgSe$ и $HgTe$ испытывают структурный фазовый переход из кубической фазы сфалерита (пространственная группа $F\bar{4}3m$) в гексагональную фазу киновари (пр. гр. $P3_121$) [7], который сопровождается электронным переходом полуметалл – полупроводник [10]. Структура фазы высокого давления $HgSe$ и $HgTe$ впервые была предложена Бриджменом [1] и затем подтверждена в [2-5]. Другой представитель этого класса соединений – HgS (киноварь) имеет подобную гексагональную структуру уже при нормальных условиях [5]. Существование фаз высокого давления со структурой типа киновари наблюдалось также в $ZnTe$ и $CdTe$ [6,7]. При дальнейшем увеличении давления в халькогенидах ртути (а также кадмия и цинка) наблюдался переход из гексагональной структуры киновари в кубическую структуру $NaCl$ [6, 7]. Величина давления, при котором происходит этот переход, увеличивается с уменьшением радиуса иона халькогена и составляет $P \sim 80$ кбар для $HgTe$, $P \sim 160$ кбар для $HgSe$ и превышает 200 кбар для HgS [5].

Структура киновари (рис. 1) является промежуточной между кубическими структурами типа сфалерита с координационным числом 4 и $NaCl$ с координационным числом 6; ее можно представить как искаженную решетку типа $NaCl$ [7]. Она характеризуется наличием двух позиционных параметров: атомы Hg занимают положения (3a) ($u, 0, 1/3$), а атомы Se/S – положения (3b) ($v, 0, 5/6$) в элементарной ячейке. В зависимости от значений позиционных параметров u и v структура киновари может иметь существенные отличия в различных соединениях. Так, в HgS структура киновари характеризуется координационным числом 2+4, а в $HgTe$ и $CdTe$ – 4+2 [6, 9].

Влияние давления на структуру тройных систем халькогенидов ртути $HgSe_{1-x}S_x$, $HgTe_{1-x}S_x$ недостаточно изучено. Известно, что эти соединения испытывают под давлением электронные фазовые превращения полуметалл - полупроводник, при которых термоэлектрические и гальваномагнитные свойства резко изменяются [11-14]. Поскольку в бинарных соединениях $HgTe$, $HgSe$ скачки сопротивления соответствуют фазовому переходу из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа киновари [1-7], было высказано предположение о том, что и в тройных соединениях также имеет место переход типа сфалерит – киноварь [11], однако прямых исследований структуры фаз высокого давления не проводилось.

В силу того, что амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомами Hg заметно превышает соответствующие величины для атомов халькогена ($X = Se, S$), точность определения положений атомов X в структуре методом рентгеновской дифракции может быть недостаточно велика. Более предпочтительным для исследования структуры халькогенидов ртути является метод нейтронной

дифракции, поскольку амплитуды рассеяния нейтронов атомами Hg и X сравнимы по величине.

В настоящей работе представлены результаты структурного исследования тройных соединений халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях до 35 кбар методом порошковой нейтронной дифракции.

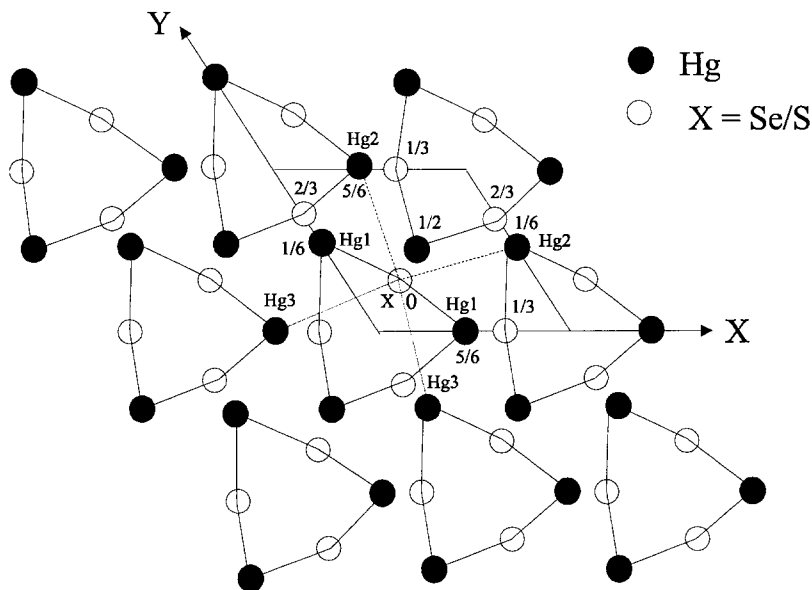


Рис. 1. Проекция гексагональной структуры киновари на плоскость xy . Показаны координата z атомов халькогена $X = \text{Se/S}$ и ртути Hg, а также ближайшие расстояния между ними: Hg1-X, Hg2-X, Hg3-X

2. Описание эксперимента

В работе исследовались соединения $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, с содержанием серы $x \approx 0.302, 0.508$ и 0.601 , на которых ранее были выполнены измерения электросопротивления под давлением [11-14]. Синтез образцов описан в [11, 12]. Образцы были аттестованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции, состав образцов определялся рентгеноспектральным методом с помощью спектрометра "Superprobe-JCXA-733" [12].

Нейтроннографические исследования в интервале давлений до 10 кбар были проведены на стационарном реакторе ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН) с помощью дифрактометров Д7а (в нормальных условиях) и Д36 (при высоких давлениях), использовалась длина волны монохроматических нейтронов $\lambda = 1.66 \text{ \AA}$. Разрешение дифрактометров составляло $\Delta d/d = 0.023$ и 0.03 соответственно. Время измерения одного дифракционного спектра - около 12 ч. Гидростатическое давление создавалось в камере высокого давления типа

поршень – цилиндр, изготовленной из сплава TiZr, с рабочим объемом $V \sim 1 \text{ см}^3$ [15]. Передающей средой являлся жидкий фреон–11 с температурой кипения $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ограничением использования фреона–11 является его кристаллизация при давлении 9.5 кбар.

Эксперименты при более высоких давлениях в диапазоне до 35 кбар были выполнены с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [16] на спектрометре ДН-12 [17] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна). Объем исследуемых образцов в этом случае составлял $V \sim 2 \text{ мм}^3$. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Для данного угла рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2 \text{ \AA}$ составляло $\Delta d/d = 0.02$. Характерное время измерения одного спектра составляло 20 ч. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.5 кбар. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

Дифрактограммы соединений $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.03 \leq x \leq 0.6$), полученные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, показали, что в нормальных условиях эти соединения имеют кубическую структуру сфалерита, а параметр элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания серы (x) почти по линейному закону (рис. 2).

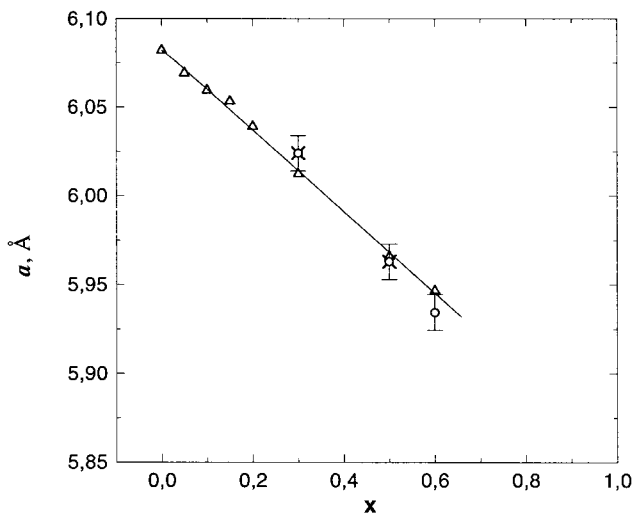


Рис. 2. Зависимость параметра решетки кристаллов $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ от содержания серы (x) в кубической структуре сфалерита при атмосферном давлении. Треугольники – данные рентгеновской дифракции; кресты – данные, полученные на дифрактометре Д7а; круги – данные, полученные на спектрометре ДН-12. Сплошная линия – линейная интерполяция экспериментальных данных

Фрагменты нейтронограмм соединения $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, полученных при различных давлениях на дифрактометре ДЗб, показаны на рис. 3. При атмосферном давлении и при $P \approx 3$ кбар нейтронограммы были идентичны. При $P = 6$ кбар на них появились новые пики, интенсивность которых возрастала с дальнейшим повышением давления, при этом интенсивность рефлексов исходной кубической фазы сфалерита понижалась. Анализ дифракционных данных по методу Ритвельда показал, что новые пики соответствуют гексагональной структуре киновари. При давлениях выше 8 кбар дифрактограммы соответствовали однофазному состоянию со структурой типа киновари. Присутствия фазы со структурой кристобалита, наблюдавшейся вблизи структурного перехода типа сфалерит - киноварь в бинарных соединениях HgSe , HgTe [7], в нашей работе не было обнаружено.

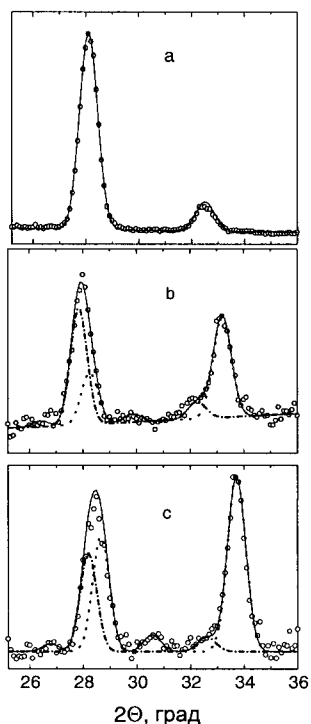


Рис. 3. Фрагменты нейтронограмм соединения $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, полученных при давлениях 3 (а), 6 (б) и 8 кбар (с) на стационарном реакторе ИВВ-2М на дифрактометре ДЗб с использованием титан-циркониевой камеры высокого давления типа поршень - цилиндр. Показаны экспериментальные точки и профиль, рассчитанный по методу Ритвельда (сплошная кривая). Штрихпунктирной и пунктирной линиями показаны вклады в общий профиль от кубической фазы сфалерита и гексагональной фазы киновари соответственно

Таким образом, в интервале давлений от 6 до 8 кбар в $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ обнаружено существование двухфазного состояния (рис. 3), причем концентрация фазы киновари увеличивается, а концентрация исходной фазы сфалерита уменьшается с ростом давления. В исследованиях электрических свойств соединений $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ [11-14] при давлениях 6-8 кбар наблюдались метастабильные состояния с высоким удельным сопротивлением, но положительным температурным коэффициентом сопротивления и высокой подвижностью электронов. Было высказано предположение, что это явление связано с наличием в системе двух фаз - полуметаллической со структурой типа сфалерита и полупроводниковой со структурой типа киновари, что согласуется с результатами настоящей работы. Ранее, в работе [7], отмечалось сохранение включений исходной фазы сфалерита у бинарных соединений HgSe и HgTe при давлениях до 20 кбар.

В соединениях $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ и $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ при повышении давления также наблюдался структурный переход в фазу киновари. Участки дифракционных спектров $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, измеренных при давлениях $P = 0$ и 12 кбар на спектрометре ДН-12, показаны на рис. 4.

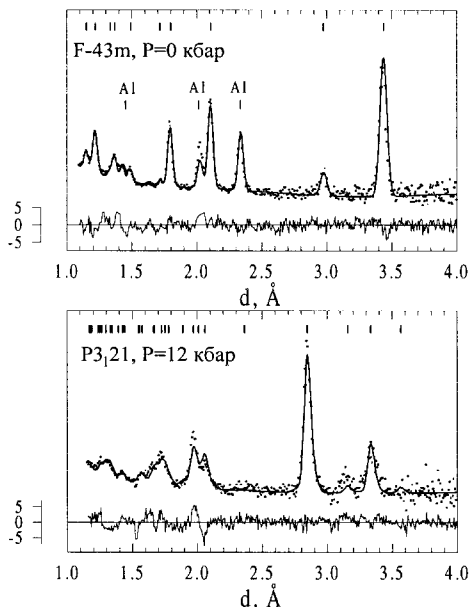


Рис. 4. Фрагменты дифракционных спектров $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, измеренных по методу времени пролета на спектрометре ДН-12 (импульсный реактор ИБР-2) при нормальном давлении (вверху) и $P = 12$ кбар (внизу) с использованием камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями. Показаны экспериментальные точки, профиль, рассчитанный по методу Ритвельда (сплошная линия), и разностная кривая, отнормированная на среднеквадратичное отклонение в точке. При обработке спектра, измеренного в нормальных условиях, также учитывался вклад от Al-фольги, которая использовалась в качестве контейнера

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда с помощью программ MRIA [18] (спектры ДН-12) и Fullprof [19] (спектры Д3б и Д7а) использовались известные структурные модели [7] - пр. гр. $F\bar{4}3m$ для исходной кубической фазы сфалерита и пр. гр. $P3_121$ для фазы высокого давления с гексагональной структурой киновари. В соответствии с результатами исследований бинарных систем халькогенидов ртути HgSe, HgTe, HgS [6-9] предполагалось, что в структуре киновари атомы Hg находятся в позициях (3а) ($u, 0, 1/3$), а атомы Se/S - в позициях (3б) ($v, 0, 5/6$). Параметры u и v для гексагональных модификаций киновари HgSe и HgS имеют близкие значения: $u \sim 0.7, v \sim 0.5$ [7].

Полученные в результате обработки дифракционных данных по методу Ритвельда структурные параметры соединений $HgSe_{1-x}S_x$ ($x = 0.3, 0.5, 0.6$) при различных давлениях представлены в табл. 1. Характерные значения R -факторов для дифракционного спектра $HgSe_{0.4}S_{0.6}$, измеренного при $P = 12$ кбар и соответствующего фазе киновари (рис. 4), составили $R_p = 9.37\%$, $R_{wp} = 7.24\%$.

Сжимаемость соединений $HgSe_{1-x}S_x$ показывает анизотропный характер. С повышением давления происходит более заметное уменьшение параметра c элементарной ячейки по сравнению с параметром a (рис. 5), при этом отношение c/a слабо меняется с повышением давления (табл. 1).

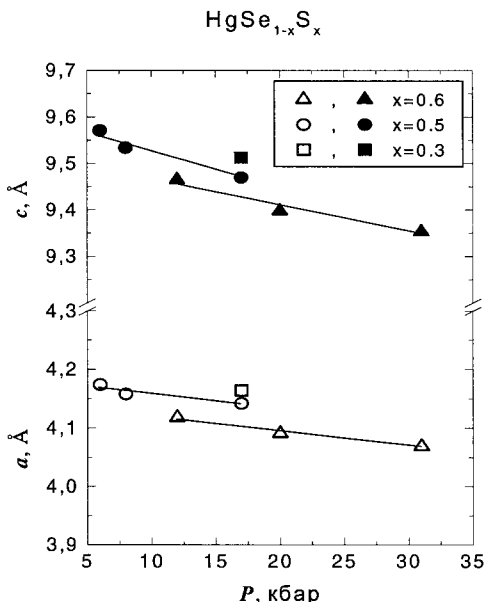


Рис. 5. Зависимости параметров решетки a (белые символы) и c (черные символы) гексагональной фазы киновари в соединениях $HgSe_{1-x}S_x$ ($x = 0.3, 0.5, 0.6$) от давления. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных

Таблица 1. Структурные параметры соединений $HgSe_{1-x}S_x$ при нормальном и высоких давлениях для фаз сфалерита (параметр элементарной ячейки a_c и межатомное расстояние $Hg-X$) и киновари (параметры элементарной ячейки a , c и ближайшие межатомные расстояния $Hg1-X$, $Hg2-X$, $Hg3-X$). В фазе киновари атомы Hg занимают положения типа (u , 0, 1/3), а атомы $X = Se/S$ – положения типа (v , 0, 5/6)

	$HgSe_{0.7}S_{0.3}$	$HgSe_{0.5}S_{0.5}$			$HgSe_{0.4}S_{0.6}$	
<i>Кубическая фаза (структурный тип сфалерита)</i>						
P , кбар	0	0	6	8	0	
a_c , Å	6.012(5)	5.963(5)	5.945(5)	5.943(5)	5.947(5)	
$Hg-X$, Å	2.603(5)	2.582(5)	2.574(5)	2.573(5)	2.576(5)	
<i>Гексагональная фаза (структурный тип киновари)</i>						
P , кбар	17	6	8	17	12	32
a , Å	4.164(5)	4.174(5)	4.158(5)	4.142(5)	4.118(5)	4.069(5)
c , Å	9.513(5)	9.571(5)	9.534(5)	9.470(5)	9.465(5)	9.353(5)
c/a	2.285	2.29	2.29	2.286	2.298	2.299
u	0.642(8)	-	-	0.652(8)	0.663(8)	0.663(8)
v	0.523(8)	-	-	0.512(8)	0.514(8)	0.506(8)
$Hg1-X$, Å	2.52(2)	-	-	2.45(2)	2.44(2)	2.39(2)
$Hg2-X$, Å	2.82(2)	-	-	2.90(2)	2.91(2)	2.89(2)
$Hg3-X$, Å	3.44(2)	-	-	3.40(2)	3.35(2)	3.33(2)

Переход из кубической в гексагональную фазу сопровождается скачком объема элементарной ячейки (рис. 6) $\Delta V/V \approx 8\%$, как и в бинарных соединениях $HgSe$, $HgTe$ [1-7, 20]. Давление, соответствующее началу фазового перехода в $HgSe_{0.5}S_{0.5}$, хорошо согласуется с величиной $P \approx 5$ кбар, определенной ранее из результатов измерения электросопротивления [12]. Линейная интерполяция экспериментальных данных $V(P)$ (рис. 6) дает следующие оценки модуля всестороннего сжатия $B_0 = V dP/dV|_{V=V_0}$ в гексагональной фазе киновари: $B_0 = 480$ кбар для $HgSe_{0.5}S_{0.5}$ и $B_0 = 590$ кбар для $HgSe_{0.4}S_{0.6}$ соответственно. При расчетах использовались значения объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулярную единицу, экстраполированные к $P = 0$: $V_0 = 48.58 \text{ \AA}^3$ для $HgSe_{0.5}S_{0.5}$ и $V_0 = 47.18 \text{ \AA}^3$ для $HgSe_{0.4}S_{0.6}$ соответственно. Полученные значения B_0 имеют порядок, сравнимый с соответствующими значениями для фаз со структурой киновари других халькогенидов ртути: $B_0 = 410$ кбар для $HgTe$ и $B_0 = 320$ кбар для $CdTe$ [21].

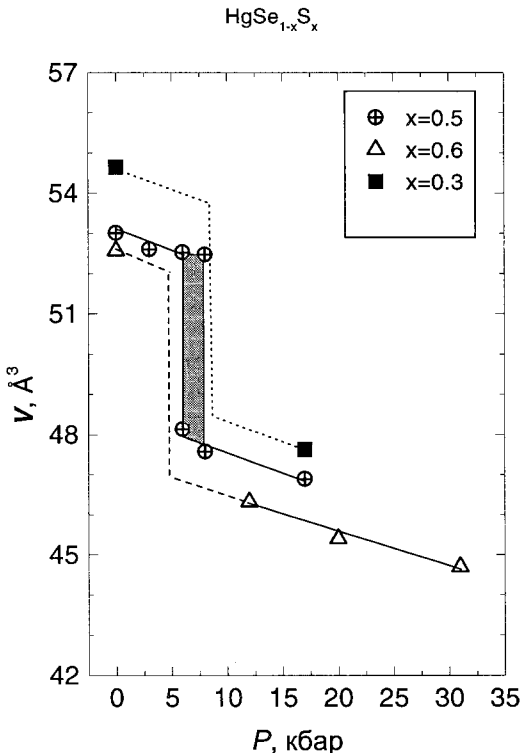


Рис. 6. Зависимости объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулярную единицу в соединениях $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, от давления. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных. Серым цветом выделена область существования двухфазного состояния в $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$. Штриховой и пунктирной линиями показаны предполагаемые зависимости $V(P)$ для $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ и $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ вблизи фазового перехода сфалерит – киноварь. Значения давлений фазового перехода взяты из [12]

Как видно из табл. 1, в гексагональной фазе киновари соединений $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ с ростом концентрации атомов серы S от $x = 0.3$ до $x = 0.6$ значение позиционного параметра u атомов Hg увеличивается от $u = 0.642(8)$ до $u = 0.663(8)$, а значение позиционного параметра v атомов Se/S уменьшается от $v = 0.523(8)$ до $v = 0.509(8)$. Подобная тенденция поведения позиционных параметров в зависимости от размера ионов халькогена наблюдается и для бинарных соединений. Для HgS при $P = 0$ они имеют значения $u = 0.72$, $v = 0.48$ [9], а для HgSe при $P = 23$ кбар $u = 0.666$, $v = 0.540$ [22].

Согласно [9] фаза киновари характеризуется координационными числами 2+4 - для HgS и 4+2 - для HgTe. Координация соединений $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ имеет другой характер (см. табл. 1), подобный координационному типу HgSe (2+2+2) [22].

4. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что в тройных системах халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$), как и в бинарных системах HgSe, HgTe, с повышением давления происходит фазовый переход из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа киновари, которая характеризуется координационным числом 2+2+2, как и фаза киновари HgSe [22] (соответствующее значение для HgS – 2+4). В области фазового превращения обнаружено существование метастабильного двухфазного состояния, что согласуется с результатами исследования электрических свойств соединений $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ [12]. Двухфазное состояние в области перехода сфалерит – киноварь ранее наблюдалось в бинарных системах халькогенидов ртути HgTe и HgSe. Предполагается, что его возникновение связано с замедленным протеканием этого фазового превращения [22].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты РФФИ № 00–02-17199, 00–02-17077, 01-02-17203; гранты Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ № 00–15-96778, 00–15-96581, а также ГНТП «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Нейтронные исследования конденсированных сред» (Госконтракт № 107-19(00)-П-Д01) и ГНТП «Физика квантовых и волновых процессов», направление «Статистическая физика» (Проект № VIII-6).

Авторы благодарны В.М.Фрасуняку и Н.П.Гавалешке за предоставленные образцы.

Литература

1. P.W.Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. **74**, 3, 21 (1940).
2. J.A.Kafalas, H.G.Gatos, M.C.Lavine, M.D.Banus. J. Phys. Chem. Solids, **23**, 11, 1541 (1962).
3. A.N.Mariano, E.P.Warekoi. Science **142**, 672 (1963).
4. S.Narita, M.Egawa, K.Suizu, M.Katayama, S.Mizukami. Appl. Phys. **2**, 3, 151 (1973).
5. A.Werner, H.D.Hochheimer, K.Strössner, A.Jayaraman. Phys. Rev. **B28**, 6, 3330 (1983).
6. A.San Miguel, A.Polian, J.P.Itiè. J. Phys. Chem. Solids **56**, 3/4, 555 (1995).
7. M.I.McMahon, R.J.Nelmes. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 1, 389 (1996).
8. T.L.Huang and A.L.Ruoff. Phys. Rev. **B31**, 5976 (1985).
9. N.G.Wright, M.I.McMahon, R.J.Nelmes and A.San-Miguel. Phys. Rev. **B48**, 13111 (1993).
10. И.М.Цидильковский, В.В.Щенников, Н.Г.Глузман. ФТТ **24**, 2658 (1982).
11. В.В.Щенников, Н.П.Гавалешко, В.М.Фрасуняк. ФТТ **35**, 389 (1993).
12. В.В.Щенников, Н.П.Гавалешко, В.М.Фрасуняк, В.И.Осотов. ФТТ **37**, 8, 2398 (1995).
13. В.В.Щенников. ФТТ **37**, 4, 1015 (1995).
14. V.V.Shchennikov. In: "Process, equipment and materials control in integrated circuit manufacturing IV", ed. by A.J.Toprac and Kim Dang, Proceedings of SPIE, **3507**, 254 (1998).
15. A.N.Ivanov, D.F.Litvin, B.N.Savenko, L.S.Smirnov, V.I.Voronin, A.E.Teplykh. High Press. Res. **14**, 209 (1995).
16. В.П.Глазков, И.Н.Гончаренко. Физика и техника высоких давлений. **1**, 56 (1991).
17. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.P.Glazkov, D.P.Kozlenko, I.V.Naumov, B.N.Savenko, D.V.Steptyakov, V.A.Somenkov et al. Physica B, **265**, 258 (1999).
18. V.B.Zlokazov and V.V.Chernyshev. J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
19. J.Rodriguez-Carvajal. Physica B, **192**, 55 (1993).
20. P.J.Ford, A.J.Miller, G.A.Saunders, Y.K.Yogurtcu, J.M.Furdyna. J. Phys. C: Solid State. **15**, 657 (1982).
21. A.San-Miguel, N.G.Wright, M.I.McMahon and R.J.Nelmes. Phys. Rev. **B51**, 14, 8731 (1995).
22. M.I.McMahon, R.J.Nelmes, H.Liu, S.A.Belmonte. Phys. Rev. Lett. **77**, 1781 (1996).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 марта 2001 года.

Воронин В.И. и др.

P14-2001-51

Нейтроннографическое исследование структурного перехода в тройных системах халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях

Методом нейтронной дифракции исследована структура тройных систем халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях до 35 кбар. Установлено, что с повышением давления в $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ происходит фазовый переход из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа киновари, который сопровождается скачкообразным изменением объема элементарной ячейки и межатомных расстояний. Определены параметры элементарной ячейки и позиционные параметры атомов Hg и Se/S для гексагональной фазы высокого давления. В области фазового превращения обнаружено существование двухфазного состояния.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

Перевод авторов

Voronin V.I. et al.

P14-2001-51

Neutron Diffraction Study of Structural Phase Transition in Ternary Mercury Chalcogenides $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ under High Pressure

A structure of ternary mercury chalcogenides $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ has been studied by means of neutron diffraction under high pressure up to 35 kbar. A phase transition from the cubic zinc blende phase to the hexagonal cinnabar phase was observed with the pressure increase. Lattice parameters and positional parameters of Hg and Se/S atoms as functions of pressure were obtained. Coexistence of the cubic and the hexagonal phases was observed in the pressure region close to the phase transition point.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор А.Н.Шабашова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 17.04.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 1,22

Тираж 300. Заказ 52606. Цена 1 р. 47 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области