

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОНОКРИСТАЛЛЕ PbI_2 , ИНДУЦИРУЕМЫЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.А.Бибик, И.В.Блонский, М.С.Бродин, Н.А.Давыдова

Сообщается о первом наблюдении структурного фазового перехода, происходящего при комнатной температуре в слоистом кристалле PbI_2 между его политипными модификациями под действием лазерного облучения, а именно, из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей свободной энергией.

Для слоистых структур, к которым относится и PbI_2 , свойственно явление политипизма, т. е. способность вещества кристаллизоваться в различных политипных модификациях: $2H$, $4H$, $6R$ и т. д. Различие кристаллических структур $2H$ - и $4H$ -политипов¹⁾, о фазовом переходе между которыми будет идти речь в данной работе, состоит в разном порядке чередования слоевых пакетов (слоевой пакет в PbI_2 образован тремя монослоями: $I-Pb-I$), в то время как структура самих слоевых пакетов остается неизменной. В решетке $2H-PbI_2$ все слоевые пакеты трансляционно эквивалентны, в решетке же $4H-PbI_2$ каждый первый и третий слоевые пакеты занимают эквивалентные положения, а второй незначительно смещен и развернут по отношению к ним на 180° . Взаимодействие между слоевыми пакетами в PbI_2 слабое и в основном определяется ван-дер-ваальсовскими связями.

С термодинамической точки зрения политипизм в PbI_2 определяется различным ходом кривых свободных энергий политипных модификаций от температуры, точка пересечения которых является точкой фазового перехода. При этом каждая из модификаций может существовать как стабильная или метастабильная по обе стороны от точки фазового перехода. Так, устойчивой модификацией в PbI_2 ниже точки фазового перехода ($T = 450K$) является кристаллическая структура $2H$ -политипа, структура $4H$ -политипа – стабильной высокотемпературной модификацией до перехода в область устойчивого существования следующей более высокотемпературной модификации $6R$ и т. д. Температурный фазовый переход – явление обычное. В данном же сообщении речь будет идти о новом явлении – структурном превращении $4H \rightarrow 2H$ в PbI_2 индуцируемом лазерным излучением при комнатной температуре.

В качестве объекта исследования мы использовали исходно выращенные монокристаллы $2H-PbI_2$ и $4H-PbI_2$. Облучение кристаллов осуществлялось при 273K импульсами рубинового лазера (слабо поглощаемого лазера, $h\nu < E_g$), работающего в режиме свободной генерации ($\tau = 6 \cdot 10^{-3}$ с, $E = 2$ Дж). Излучение фокусировалось на образец в пятно диаметром 4 мм. Идентификация политипной структуры проводилась по известной методике на основании анализа экситонных спектров отражения ($R(\lambda)$), регистрируемых при 4,2K. Выбор этого метода исследований связан с исключительной чувствительностью спектров $R(\lambda)$ к структурным изменениям кристалла.

Приведенные ниже результаты (рис. 1) получены на трех образцах PbI_2 , однако они являются типичными для всех (более десяти) исследованных нами кристаллов $2H$ - и $4H$ -политипов. 1) После облучения кристаллов $4H-PbI_2$ пятью импульсами в спектрах $R(\lambda)$, снятых со стороны облученной поверхности, появляется структура, соответствующая экситонному состоянию $2H$ -политипа (рис. 1, кривые 2, а и 2, б). Полного перехода $4H$ -политипа в $2H$ нам не удавалось получить ни за счет увеличения мощности в импульсе, ни за счет увеличения числа импульсов вплоть до разрушения кристалла, 2) Для того, чтобы проследить за деградацией спектра $R(\lambda)$ со временем, мы повторили измерение спектра $R(\lambda)$ спустя 6 месяцев

¹⁾ Кристаллические структуры $2H$ - и $4H$ -политипов имеют симметрию пространственной группы D_{3d}^3 и C_{2v}^2 , соответственно.

после облучения. В течение этого времени кристалл находился в темноте при комнатной температуре. Изменений в спектре $R(\lambda)$ за это время не произошло (рис. 1, кривая 3, а). 3) После снятия приповерхностного слоя с облученной поверхности кристалла спектр $R(\lambda)$ оказался идентичным исходному (рис. 1, кривая 4, б), т. е. соответствующим 4Н-политипу. Толщина слоя, в котором происходит 4Н → 2Н-переход не превышает 10 – 30 мкм. На обратной стороне кристалла ($d \sim 1$ мм), выходной по отношению к лучу лазера, в спектре $R(\lambda)$ появления структуры, соответствующей 2Н-политипу, не наблюдалось (рис. 1, кривая 3, б). Это говорит о том, что структурный переход 4Н → 2Н в результате лазерного облучения происходит исключительно на облучаемой поверхности кристалла. 4) При аналогичном лазерном облучении кристалла 2Н-PbI₂ фазового перехода 2Н → 4Н не наблюдалось (рис. 1, кривая 2, в).

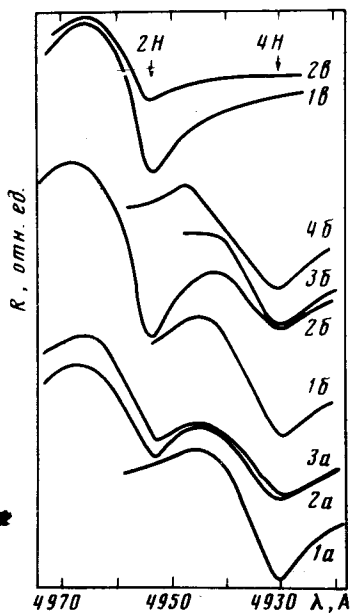


Рис. 1

Рис. 1. Спектры отражения двух образцов 4Н-PbI₂ (кривые а и б) и одного образца 2Н-PbI₂ (кривые в) при 4,2К. 1, а – в – исходные состояния; 2, а – в – после облучения пятью лазерными импульсами; 3, а – спустя шесть месяцев после облучения; 3, б – обратная сторона облученного кристалла; 4, б – после снятия приповерхностного слоя с облученной стороны. Отдельные кривые произвольно сдвинуты вдоль оси ординат друг относительно друга

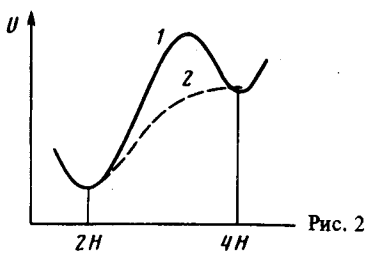


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость свободной энергии кристалла PbI₂ от расположения атомов (схема). Сплошная линия – энергетический рельеф в нормальных условиях, штриховая линия – в поле лазера

Обсудим полученные результаты. Как уже отмечалось, кристаллическая структура 2Н-политипа является устойчивой низкотемпературной модификацией, ей соответствует абсолютный минимум свободной энергии (U), а структура 4Н-политипа – метастабильной модификацией (рис. 2, кривая 1). Для осуществления политипного превращения 4Н → 2Н требуется преодоление энергетического барьера, обусловленного необходимостью перехода структуры через энергетически невыгодные промежуточные состояния, обладающие повышенной свободной энергией. В принципе, такой переход возможен за счет тепловых флуктуаций. Однако при низких температурах этот процесс маловероятен в связи с малой вероятностью соответствующих энергетических флуктуаций. Это приводит к существованию менее устойчивой 4Н-модификации в метастабильном состоянии в течение длительного времени (годы). В поле же лазерного излучения переход 4Н → 2Н происходит за доли секунды. Большая скорость фазового превращения указывает на исчезновение энергетического барьера на пути реакции, т. е. на атермический характер фазового перехода. Следовательно свободную энергию кристалла PbI₂, находящегося в поле лазерного излучения, можно представить кривой 2 на рис. 2. Действие луча лазера, приводящего к исчезновению энергетического барьера, в каком-то смысле можно сравнить с действием катализатора, облегчающего протекание различных полиморфных превращений.

Итак, начальному этапу фазового превращения соответствует переход исходной 4Н-модификации в поле лазерного излучения в абсолютно неустойчивое (лабильное) состояние, ре-

лаксия из которого происходит самопроизвольно в энергетически более выгодное структурное состояние ($2H$ -модификация). Обратный же переход, т. е. $2H \rightarrow 4H$, как видно из рис. 2, кривая 2, даже в поле лазерного излучения невозможен, так как неустойчивой становится только $4H$ -модификация, а $2H$ -модификация, по-прежнему, соответствует наиболее выгодному энергетическому состоянию. Кроме того, переход $2H \rightarrow 4H$ требует энергетических затрат. Это объясняет тот факт, что мы не наблюдали фазового перехода $2H \rightarrow 4H$ под действием лазерного излучения.

К сожалению, пока нельзя сделать каких-либо определенных выводов относительно механизма лазерного воздействия, переводящего $4H$ -модификацию в лабильное состояние, а также относительно локализации фазового перехода в приповерхностной области. Эти вопросы требуют дальнейших экспериментальных исследований.

В заключение хотелось бы обратить внимание на некоторую аналогию рассматриваемого структурного перехода с явлением лазерного отжига², при котором, в частности, возможен переход из аморфного состояния в кристаллическое, т. е. как и в нашем случае, переход из состояния характеризующегося большей свободной энергией в состояние с меньшей свободной энергией.

Литература

1. Блонский И.В., Губанов В.А., Мизрухин Л.В., Тищенко В.В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 741.
2. Хайбуллин И.Г., Штырков Е.И., Зарипов М.М. Изв. АН СССР, сер. физ., 1981, 45, 1464.