

TAXONOMIA TRANZIȚIILOR DE FAZĂ INDUSE DE PRESIUNEA HIDROSTATICĂ ÎN COMPUȘII $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ CU VACANȚE ORDONATE

CZU: 538.9

DOI: <https://doi.org/10.52673/18570461.22.3-66.01>Doctor habilitat în științe fizico-matematice **Veaceslav URSACHI**E-mail: vvursaki@gmail.comORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4488-850X>

Secția științe exacte și ingineresti, Academia de Științe a Moldovei

SYSTEMATICS OF PHASE TRANSITIONS INDUCED BY HYDROSTATIC PRESSURE IN $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ ORDERED-VACANCY COMPOUNDS

Summary. Investigation of phase transitions related to changes in the crystalline structure of solid state materials represents an extremely important area of condensed matter physics, since they lead to reconfiguration of all the solid state physical properties, including electrical, optical, vibrational, elastic and mechanical properties. Hydrostatic pressure is one of the basic factors leading to the realization of phase transitions. Gaining knowledge of regularities and peculiarities of pressure induced phase transitions is important both from the fundamental and applicative point of view. In spite of multilateral investigation of this subject in elemental, binary and some ternary compounds, less attention has been paid to ordered-vacancy compounds. At the same time, possibilities to control the stoichiometric defects by applying hydrostatic pressure open new opportunities for defect engineering in such compounds. This review paper summarizes the results of investigations of phase transitions in ternary $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ compounds, which represent a subclass of ordered-vacancy compounds. Investigations were performed by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and optical absorption spectroscopy in crystals with initial crystallographic structure from three categories, including tetragonal, spinel, and rhombohedral layered structures. The dynamics of pressure induced changes is described. The regularities and the systematics of phase transitions in this class of semiconductor materials are revealed.

Keywords: ternary semiconductor compounds, ordered-vacancy compounds, hydrostatic pressure, phase transitions, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, optical absorption spectroscopy.

Rezumat. Studiul tranzițiilor de fază legate de schimbarea structurii cristaline a corpului solid constituie un domeniu extrem de important al fizicii stării condensate, deoarece acestea conduc inevitabil la reconfigurarea tuturor proprietăților fizice ale corpului solid, inclusiv ale celor electrice, optice, vibraționale, elastice și mecanice. Aplicarea presiunii hidrostatice este unul dintre factorii principali care contribuie la realizarea tranzițiilor de fază. Cunoașterea legităților și particularităților tranzițiilor de fază cauzate de presiunea hidrostatică este importantă atât din punct de vedere fundamental, cât și aplicativ. Deși acest subiect a fost multilateral abordat în compuși elementari, binari și unii compuși ternari, compușilor cu vacanțe stoichiometrice a fost acordată puțină atenție. Totodată, posibilitățile de gestionare cu defectele stoichiometrice prin aplicarea presiunii hidrostatice deschid noi oportunități de inginerie a defectelor în astfel de materiale. În lucrare sunt sintetizate rezultatele investigațiilor tranzițiilor de fază în compuși ternari $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$, care constituie o subclasă a compușilor cu vacanțe stoichiometrice. Investigațiile au fost efectuate cu aplicarea spectroscopiei Raman, difracției razelor X și spectroscopiei optice de absorbție în cristale cu structură cristalografică inițială din trei categorii principale, inclusiv materiale cu structura tetragonală, spinel și romboedrică stratificată. Este descrisă dinamica schimbărilor induse de presiunea hidrostatică. Au fost elucidate regularitățile și sistematica tranzițiilor de fază în această clasă de materiale semiconductoare.

Cuvinte-cheie: compuși semiconductori ternari, vacanțe ordonate, presiune hidrostatică, tranziții de fază, spectroscopia Raman, difracția razelor X, spectroscopia optică de absorbție.

INTRODUCERE

Structura cristalină a corpurilor solide determină într-o măsură esențială proprietățile electrice, optice, vibraționale, elastice și cele mecanice. Structura benzilor energetice, iar în consecință și proprietățile electrice și optice, sunt determinate de aranjamentul atomilor în rețeaua cristalină, adică de celula elementară a cristalului. Rețeaua reciprocă și structura zonelor

Brillouin de asemenea este o consecință a rețelei reale, iar punctele critice în zona Brillouin determină proprietățile optice ale materialului. Numărul modurilor vibraționale, simetria lor și proprietățile elastice la fel sunt în dependență de structura celulei elementare. Prin urmare, tranzițiile de fază legate de schimbarea structurii cristaline conduc inevitabil la reconfigurarea tuturor proprietăților fizice ale corpului solid.

Cunoașterea legităților și particularităților tranzițiilor de fază cauzate de factorii externi, cum ar fi presiunea hidrostatică sau temperatura, este importantă atât din punct de vedere fundamental, cât și aplicativ. Tranzițiile de fază, induse de aplicarea presiunii hidrostatice, au fost multilateral studiate în semiconductorii elementari Si, Ge și Sn, precum și în compușii binari, inclusiv în materiale $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^V$.

S-a descoperit că staniul este supus sub acțiunea presiunii hidrostatice unei tranziții de fază de la structura β -Sn, care este stabilă în condiții normale, către structura tetragonală cu volum centrat (bct), iar cu creșterea de mai departe a presiunii are loc o a doua tranziție de fază către faza cubică cu volum centrat (bcc) [1; 2]. Siliciul și germaniul sub presiune hidrostatică se transformă din faza de tip diamant în faza β -Sn [3]. Cu creșterea ulterioară a presiunii hidrostatice, în Ge și Si au loc tranziții de fază consecutive către structura ortorombică cu volum centrat (Imma), faza simplă hexagonală (sh), modificarea ortorombică (Cmca) și structura hexagonală strâns împachetată (hcp) [4-7]. La presiuni supra-înalte, în siliciu a fost observată structura cubică centrată pe față (fcc) [8], care este stabilă până la cea mai mare presiune, în jur de 240 GPa atinsă în experiment. Această structură cubică centrată pe față nu a fost realizată în germaniu.

Structura hexagonală de grafit a carbonului, care este stabilă în condiții normale, se transformă la presiuni înalte în structura diamant care este stabilă în condiții normale pentru siliciu și germaniu.

Semiconductorii binari cu grad de ionicitate redus, cum ar fi AlSb, AlAs, AlP, GaSb, GaAs, GaP, InSb, InAs, InP, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe și HgTe se cristalizează în structura zincblendă (F43m). Totodată, compușii binari cu un grad mai pronunțat de ionicitate, cum ar fi AlN, GaN, InN, ZnO și BeO se cristalizează în structura wurzită (P63mc). Cei mai ionici compuși binari, precum MgO, CdO, HgO și majoritatea halogenurilor alcaline binare din familia I-VII se cristalizează în structura sării de bucătărie (Fm3m). Întrucât structura sării de bucătărie a halogenurilor alcaline se transformă sub presiune hidrostatică în structura cubică simplă de tipul CsCl (Pm3m), secvența naturală a tranzițiilor de fază induse de presiunea hidrostatică în compușii cu structura zincblendă este: zincblendă $\rightarrow$ NaCl $\rightarrow$ β -Sn dublă $\rightarrow$ CsCl. Aceeași secvență este naturală și pentru compușii ternari $A^I B^{III} C^{VI}_2$ cu structura calcopirită și $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ cu structura defect-calcopirită, care reprezintă o suprastructură zincblendă. Pentru a determina care dintre fazele de presiune înaltă (NaCl sau β -Sn) este caracteristică pentru acești compuși, a fost propusă o diagramă de fază în coordonatele energiei homo-

polare (E_h) – energiei ionice (C), în baza teoriei dielectrice microscopice Phillips – Van-Vechten [9; 10]. Chelikowsky a propus divizarea compușilor în două categorii, conform fazei de presiune înaltă în baza diagramei de fază în coordonatele lungimii medii a legăturilor chimice – ionicitate [11]. Pentru toți compușii ternari $A^I B^{III} C^{VI}_2$ cu structura calcopirită și $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ cu structura defect-calcopirită s-a dovedit că faza de presiune înaltă este de tipul sării de bucătărie (NaCl), în baza ambelor diagrame de fază [10].

Cei mai mulți compuși $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ se cristalizează în trei tipuri de structuri cristalografice, și anume tetragonală, spinel, sau romboedrică stratificată. Deși în majoritatea compușilor $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ sub acțiunea presiunii hidrostatice are loc tranziția de fază către structura de tipul NaCl, dinamica acestei tranziții este foarte complexă, deoarece compușii respectivi fac parte din materiale cu vacanțe stoichiometrice ordonate (VSO), iar tranziția către structura NaCl poate avea loc printr-o serie de procese de dezordine în care sunt implicați cationii și vacanțele stoichiometrice. Modalitățile de gestionare cu defectele stoichiometrice prin aplicarea presiunii hidrostatice deschid noi posibilități de inginerie a defectelor în aceste materiale [12].

Semiconductorii $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ cu structura tetragonală și spinel prezintă interes pentru aplicații optoelectronice, fotonice și optice nelineare datorită valorilor înalte ale susceptibilității nelineare, activității optice, birefringenței, luminescenței intense și fotosensibilității înalte [13-19]. Dispozitive de tipul filtrelor ajustabile, al fotodetectorilor pentru radiație UV și celulelor solare au fost demonstrate în baza materialelor $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ și $CdAl_2S_4$ [20-22]. $CdGa_2S_4$ și $HgGa_2S_4$ prezintă interes pentru aplicații în ferestrele diapazonului infra-roșu, ele fiind transparente într-un diapazon larg al lungimilor de undă de la 0,5 μm până la 13 μm [14; 23]. Coeficientul de generare a armonicii secunde d_{36} al materialului $HgGa_2S_4$ este de cinci ori mai înalt decât cel al materialului $LiNbO_3$ larg utilizat în optica nelineară. Totodată, acest material manifestă și o birefringență neobișnuit de pronunțată [23]. În plus, el este aplicabil pentru convertoare de frecvență în lasere pentru diapazonul vizibil și infraroșu al spectrului [24; 25]. În combinație cu pragul înalt de distrugere sub radiația laser, conductibilitate termică și capacitate termică specifică înaltă, $HgGa_2S_4$ se plasează ca un material de frunte printre cristalele utilizate în dispozitivele optice nelineare, precum multiplicatoarele de frecvență, oscilatoarele și amplificatoarele optice parametrice cu un diapazon larg de funcționare de la 1 μm până la 10 μm [26; 27]. Cât privește materialele cu structura spinel, în afară de aplicațiile optoelectronice

aceste materiale prezintă interes din punct de vedere geofizic. În particular, spinelul natural $MgAl_2O_4$ se găsește din abundență, în mantia terestră, tranzițiile de fază sub influența presiunii și temperaturii fiind de o importanță deosebită pentru înțelegerea geodinamicii Pământului [28; 29].

În această lucrare sunt generalizate rezultatele legate de taxonomia tranzițiilor de fază induse de presiunea hidrostatică în compușii semiconductori $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu diferită structură cristalografică inițială, inclusiv elucidarea proceselor de dezordine a rețelei cristaline, care anticipează tranziția de fază către structura de tip NaCl și structura recuperată după descărcarea presiunii.

CLASIFICAREA COMPUȘILOR $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$

Compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ fac parte din materialele cu stoichiometria AB_2X_4 și A_2BX_4 care sunt prezentate sumar în tabelul 1.

Tabelul 1

Compușii cu stoichiometria AB_2X_4 și A_2BX_4

$A^{II}B^{III}_2X^{VI}_4$	$MgAl_2O_4$, $NiLa_2O_4$, $CdAl_2S_4$, $CdGa_2Se_4$, $HgTl_2Te_4$
$A^I_2B^{VI}X^{VI}_4$	Li_2SO_4 , Tl_2CrO_4 , Li_2WO_4 , Cs_2MoS_4 , K_2WS_4
$A^{II}_2B^{IV}X^{VI}_4$	Mg_2SiO_4 , Fe_2GeS_4 , Pb_2SiSe_4 , Ba_2SnS_4 ^{I II VII} _{4A 2B X 4}
$A^I_2B^{II}X^{VII}_4$	Na_2BeF_4 , K_2CoCl_4 , Rb_2MnI_4 , K_2PdBr_4 , Cs_2CuCl_4

Totodată, acești compuși constituie o subclasă de materiale cu vacanțe stoichiometrice ordonate, reprezentate prin câteva exemple în tabelul 2.

Tabelul 2

Compuși cu vacanțe stoichiometrice ordonate

AB_3C_5	AB_5C_8	AB_4C_7	AB_7C_{12}	B_2C_3	$A_3B_2C_6$
$CuIn_3S_5$	$CuIn_5S_8$	$CuIn_4S_7$	$CuIn_7S_{12}$	Ga_2S_3	$Hg_3In_2Te_6$

După cum s-a menționat în introducere, compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ în condiții normale există predominant în trei modifi cații cristalografice: tetragonală, spinel sau romboedrică stratificată. Compușii cu structura tetragonală sunt analogi cu semiconductorii ternari adamantini $A_nB_{4-n}X_4$ cristalizați în una dintre structurile pseudocubice (PC, P-42m, inclusiv structurile stratificate de tipul $CuAu$ și Cu_3Au), famatinite (I-42m) sau calcopirite (I4), în corespundere cu factorul de compoziție „n” [15; 30].

Structura cristalografică a CVS $A^{II}B^{III}_2X^{VI}_4$ este formată prin eliminarea unor cationi în compușii ternari adamantini $A_nB_{4-n}X_4$, pentru a balansa sarcina. De exemplu, prin eliminarea alternantă a unui cation din centrul bazei și a patru cationi A din colțuri din structura famatinită $A_2B_2X_4$ se obține structura defect-famatinită (DF) sau defect-stanită (DS). Pe de altă parte, structura defect calcopirită (DC) a CVS se obține prin eliminarea aceluiași cationi din structura calcopirită a compușilor $A_2B_2X_4$. În acest context, CVS joacă un rol important în cercetările fundamentale legate de modul în care proprietățile fizice și chimice ale corpurilor solide sunt afectate de vacanțele stoichiometrice și modul de ordonare al lor. Această schemă de derivare a structurilor DC, DS și pseudocubică este ilustrată în figura 1 (a, d), (b, e) și (c, f), respectiv. În secvențele (a, b, c) este arătată structura generală cu indicația

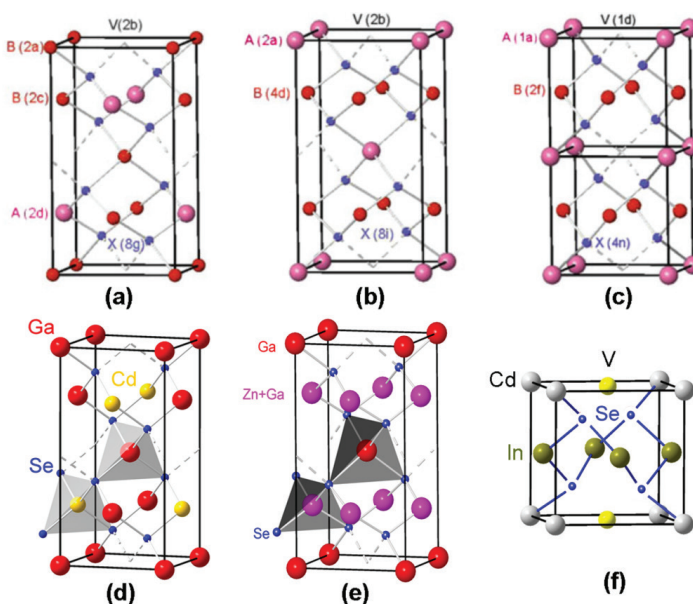


Figura 1. Ilustrarea structurilor DC (a, d), DS (b, e) și pseudocubice (c, f). În (a), (b) și (c) sunt indicate pozițiile Wyckoff ale anionilor, cationilor și vacanțelor stoichiometrice în rețeaua cristalină.

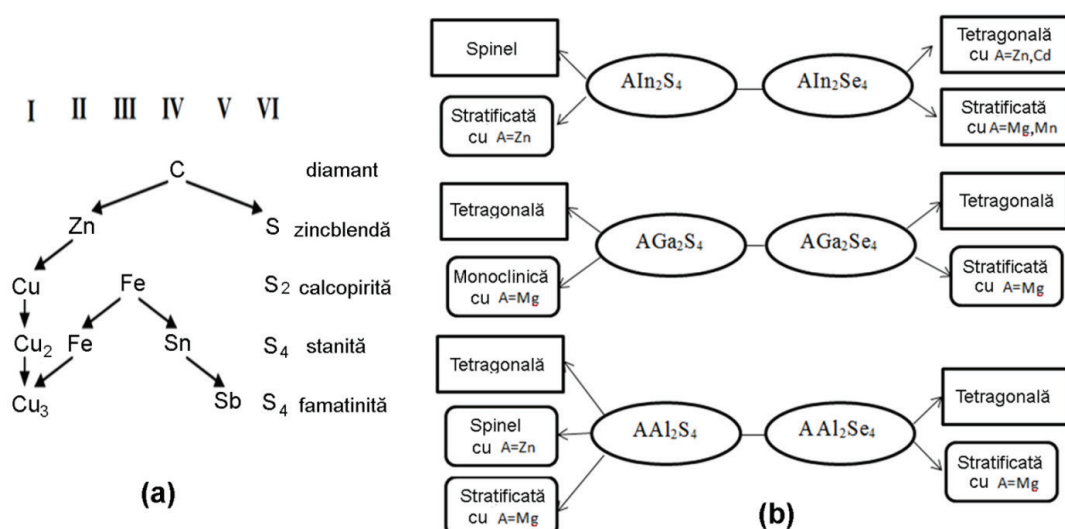


Figura 2. (a) Diagrama Grimm-Sommerfeld. I-VI reprezintă poziția atomilor în Tabelul Periodic; (b) Structurile cristalografice în care se cristalizează compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ în funcție de compoziția lor chimică.

pozițiilor Wyckoff ocupate de cationii A și B, vacanțe și anionii X, iar în secvențele (d, e, f) sunt indicate exemple concrete.

Originea structurilor calcopirită, staniță și famatină de la rețeaua cristalină a diamantului este ilustrată în figura 2a conform diagramei Grimm-Sommerfeld pentru structurile tetraedrice. În această diagramă o pereche de atomi este despicată în doi atomi diferiți din alte grupuri ale Tabelului Periodic, păstrând totodată numărul electronilor de valență per atom constant. Toți acești compuși au structura tetraedrică cu aranjament diferit al cationilor în subrețeaua cationică. Diagrama Grimm-Sommerfeld poate fi extinsă către structurile tetraedrice cu vacanțe stoichiometrice atribuindu-i vacanței un atom cu valența zero. Prin introducerea vacanței în diagrama Grimm-Sommerfeld

pot fi obținute diferite structuri cu defecte care conțin una sau mai multe vacanțe per celulă elementară [14]. În figura 2b este rezumată structura cristalografică predominantă în condiții normale a cristalelor $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ în funcție de compoziția lor chimică. Din analiza figurii 2a se observă că majoritatea compozițiilor cu Se se cristalizează în structura tetragonală. Doar compozițiile cu cationii A de Mg și unele cu Mn preferă structura stratificată. Această observație se referă și la cristalele cu sulf, dar în grupa respectivă de materiale se manifestă și cristale cu structura spinel, precum materialele cu cationii B de In și cristalele de $ZnAl_2S_4$.

Aranjamentul atomilor în structura cubică spinel descrisă de grupul spațial $Fd-3m$ este ilustrată în figura 3a. Ea conține opt unități de formulă per celulă elementară și constă dintr-o împachetare cubică

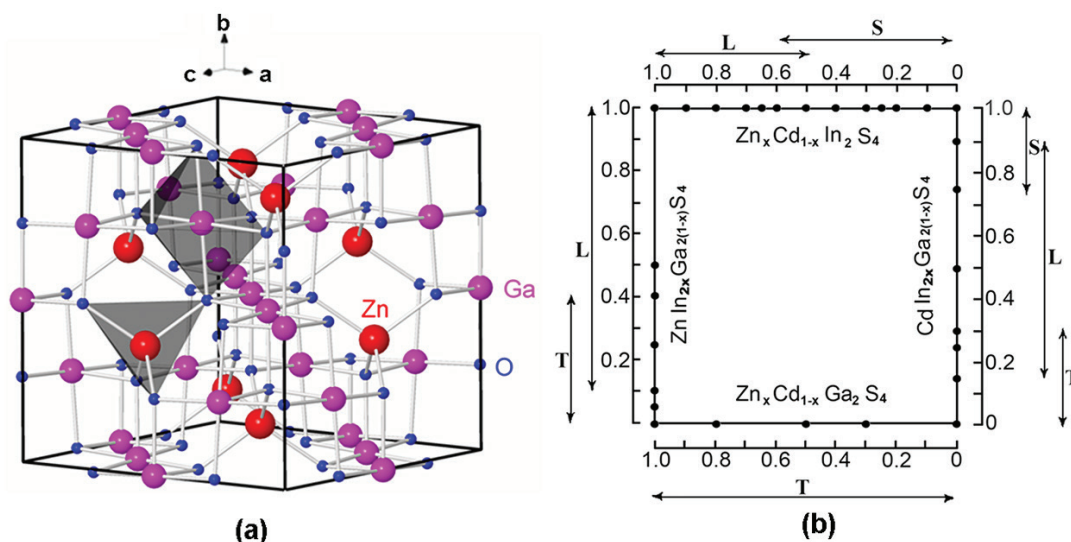


Figura 3. (a) Aranjamentul atomilor în structura cubică spinel. (b) Structurile posibile ale soluțiilor solide cuaternare cu anioni de sulf.

centrată pe față a anionilor de sulf situați în pozițiile Wyckoff 32e, cationii A și B ocupând o poziție Wyckoff 8a tetraedrică (T) și două poziții 16d octaedrice (O) per unitate de formulă. Cationii ocupă doar $\frac{1}{8}$ din pozițiile tetraedrice și $\frac{1}{2}$ din cele octaedrice, celelalte poziții rămânând vacante. Aranjamentul cationilor în interstiții variază de la distribuția normală, atunci când cationii A ocupă poziții tetraedrice, iar cationii B sunt situați în poziții octaedrice, până la distribuția inversă, atunci când un cation B ocupă poziții tetraedrice, iar ceilalți cationi B și A sunt situați în poziții octaedrice. Prin urmare, structura spinel este descrisă mai bine cu formula $A_x B_{1-x} (A_{1-x} B_{1+x}) X_4$, unde x este indicele de normalitate. $A_x B_{1-x}$ descrie ocuparea pozițiilor tetraedrice, iar $(A_{1-x} B_{1+x})$ se referă la ocuparea pozițiilor octaedrice. Cu această formulă, x va avea valoarea 1 pentru structurile spinel normale și valoarea 0 pentru structurile inverse. Distribuției stocastice a cationilor îi corespunde valoarea $x = \frac{1}{3}$.

Structurile posibile tetragonale (T), stratificate (L) și spinel (S) ale soluțiilor solide cuaternare cu anioni de sulf sunt rezumate în figura 3b.

TRANZIȚII DE FAZĂ INDUSE DE PRESIUNEA HIDROSTATICĂ ÎN COMPUȘI CU STRUTURĂ TETRAGONALĂ

În afară de structurile tetragonale ilustrate în figura 1 și structura cubica spinel ilustrată în figura 3a, în cristalele $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ este posibilă aranjarea atomilor în structura de tipul NaCl dezordonată sau structura zincblendă dezordonată (figura 4). În structura NaCl dezordonată (figura 4, coloana din stânga) cationii și vacanțele sunt distribuite aleatoriu în pozițiile Wyckoff 4a, iar anionii sunt situați în pozițiile 4b. Însă structurile respective nu au fost observate în acești compuși în condiții normale. Conform predicțiilor teoretice, procesul de dezordine cauzat de factorii termici la trecerea de la structura defect calcopirită către structura de tip NaCl trebuie să se producă în trei faze. La prima fază, schimbul de cationi are loc doar între pozițiile inițial ocupate de cationi (pozițiile 2b rămân vacante). La faza a doua, în procesul de dezordine se implică și vacanțele în pozițiile 2b, cristalul adoptând structura zincblendă dezordonată (figura 4, coloana din dreapta). La faza a treia este produsă structura de tip NaCl dezordonată. Problema posibilităților de formare a acestor două faze intermediare înainte de obținerea structurii de tip NaCl sub acțiunea presiunii hidrostatice a fost studiată pe larg cu aplicarea spectroscopiei Raman în compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu structura tetragonală.

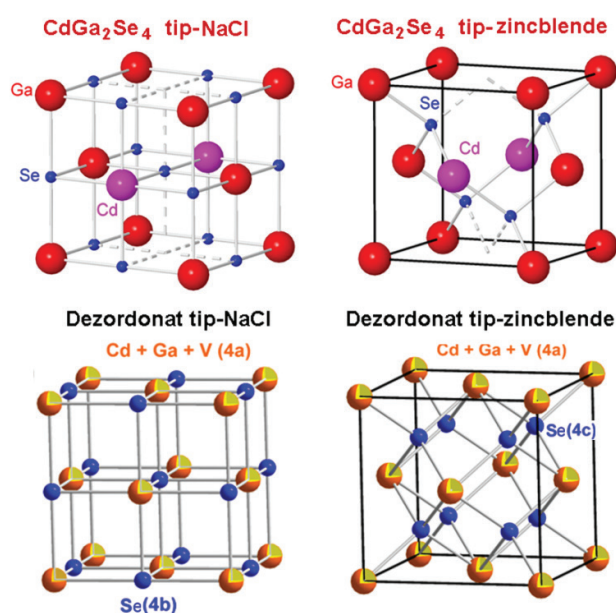


Figura 4. (a) Aranjamentul atomilor în structura de tip NaCl dezordonată (coloana din stânga) și zincblendă dezordonată (coloana din dreapta).

Rezultatele unui prim studiu au sugerat existența a două faze de dezordine înainte de formarea structurii de tip NaCl [10]. Ulterior, studiile efectuate pentru cristale de $ZnGa_2Se_4$ și $CdGa_2Se_4$ au sugerat înregistrarea doar a unei faze intermediare [31; 32]. Același comportament a fost sugerat și pentru cristale de $CdGa_2Se_4$ și $HgGa_2Se_4$ cu structura inițială defect calcopirită, observându-se transformarea în structura defect staniță la presiunea în jur de 18 GPa înainte de tranziția de fază către structura de tip NaCl la presiunea de 20 și 23 GPa, respectiv [33; 34].

Deși a doua fază de dezordine, cu implicarea atât a cationilor, cât și a vacanțelor stoichiometrice care rezultă în formarea unei structuri de tip zincblendă dezordonată nu se înregistrează concludent în experiment, ea se înregistrează în materialul decompresat în cazul când tranziția de fază către structura de tip NaCl este finalizată în procesul de creștere a presiunii hidrostatice (figura 5). În acest sens, putem considera că tranziția de la structura zincblendă dezordonată către structura de tip NaCl dezordonată este reversibilă, iar tranziția de la structura DC sau DS către structura de tip NaCl dezordonată este ireversibilă. Aceste observații demonstrează imposibilitatea transformării unei structuri total dezordonate într-o structură ordonată la decompresie. Reversibilitatea tranziției ZB – NaCl a fost demonstrată prin aplicarea repetată a presiunii în al doilea ciclu, după primul ciclu de aplicarea presiunii. În al doilea ciclu, la decompresie din nou se înregistrează structura zincblendă dezordonată, după tranziția de fază ZB – NaCl în procesul de creștere a presiunii.

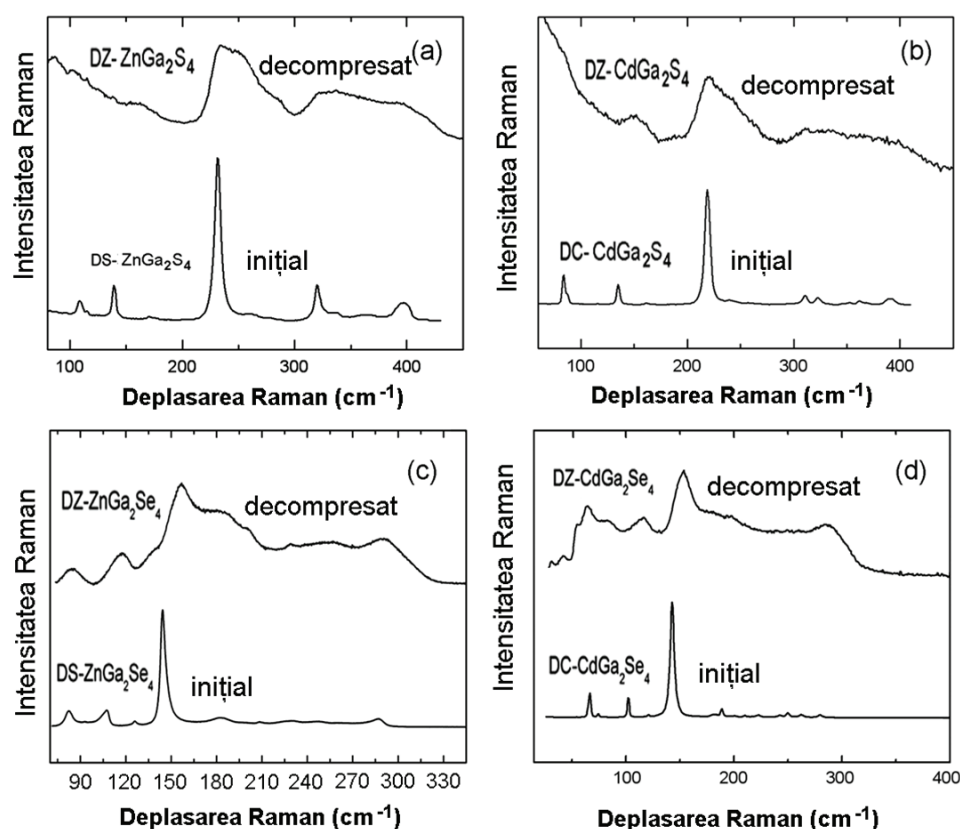


Figura 5. (a) Spectrele Raman ale cristalelor $A^{II}B^{III}C^{VI}_4$ inițiale și după decompresie.

Spectrul Raman al structurii inițiale $DC-CdGa_2S_4$ (figura 5b) poate fi divizat în trei regiuni: frecvențe joase (mai jos de 200 cm^{-1}), frecvențe medii (între 200 și 300 cm^{-1}) și frecvențe înalte (mai sus de 300 cm^{-1}). Modurile Raman din regiunea frecvențelor joase și cele înalte sunt foarte dependente de masa cationilor $A^{II}(\text{Cd})$ și $B^{III}(\text{Ga})$, respectiv, deși regiunea frecvențelor înalte depinde în principal de anioni, deoarece această regiune este dominată de moduri de vibrație de întindere, caracterizate de vibrațiile anionilor (S) [32].

Cel mai intens mod de vibrație este modul A^1 de frecvență joasă cunoscut sub denumirea de „mod de respirație”, deoarece el este legat de vibrațiile simetrice ale anionilor în jurul vacanțelor stoichiometrice. În cristale de $DC-CdGa_2S_4$, benzile Raman au fost măsurate până la presiunea de 14.2 GPa . Conform teoriei grupurilor, structura ordonată DC are 13 moduri Raman active în centrul zonei Brillouin Γ ($3A \oplus 5B \oplus 5E$), unde modurile A sunt nepolare, iar modurile B și E sunt polare, modurile E fiind dublu degenerate. Pe de altă parte, structura DS are 12 moduri Raman active ($2A_1 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2 \oplus 5E$), adică cu un mod de simetria A mai puțin decât structura DC.

La presiunea în jur de $(8-9)\text{ GPa}$ s-a observat dispariția unui mod de simetria A, semnalând astfel tranziția de la faza DC către faza DS. Mai sus de

15 GPa semnalul Raman nu a fost observat, astfel semnalând tranziția de fază către o structură Raman inactivă, precum este structura de tip NaCl. Această tranziție de fază a fost urmărită și vizual, luând poze fotografice de la cristal în procesul de compresie. Zone întunecate au început să se evidențieze pe probe la presiunea de 14.2 GPa , cristalul devenind totalmente opac la atingerea presiunii de 25 GPa aplicate în acest experiment. Aceste rezultate evidențiază diapazonul de stabilitate a structurii ordonate (cristal transparent) și structurii complet dezordonate (faza opacă).

Deoarece structura cubică ZB ordonată este mai simetrică decât cea tetragonală DC și DS, ea are doar trei moduri Raman active: modul LO și două moduri TO dublu degenerate. Pe de altă parte, spectrul Raman al cristalului după decompresie (figura 5b, curba de sus) repetă distribuția densității stărilor uni-fononice a compușilor de tip ZB, în particular a cristalelor de ZnS, datorită similarității masei atomului de Zn (65.39 uma) cu masa medie a sistemului ($2\text{Ga} + 1\text{Cd} + \text{vacanța}$) (62.96 uma) în cristalul $DZ-CdGa_2S_4$.

Un comportament similar al spectrelor Raman a fost înregistrat și în cristale de $CdGa_2Se_4$ cu structura inițială DC (figura 4d) și în cristale de $ZnGa_2S_4$ (figura 4a) și $ZnGa_2Se_4$ (figura 4c) cu structura inițială DS. S-a observat că intensitatea modurilor Raman în cris-

tale de ZnGa_2Se_4 începe să descrească mai sus de presiunea de 14 GPa, indicând inițierea tranziției de fază către structura de tip NaCl, care devine completă la presiunea de 18 GPa [31].

Structura de tip ZB dezordonată a fost observată la decompresie atât în cristale de ZnGa_2Se_4 cu structura inițială DC, cât și DS, atunci când presiunea la compresie a fost suficientă pentru ca tranziția la structura de tip NaCl să fie completă. Pe de altă parte, s-a observat că presiunea necesară pentru finalizarea tranziției către structura de tip NaCl este puțin mai joasă pentru cristale cu structura DS în comparație cu structura DC, ceea ce este în concordanță cu faptul că dezordinea în aranjamentul cationilor este mai mare în cristale cu structura inițială DS. Spectrul Raman al cristalului după decompresie (figura 5c, curba de sus) repetă distribuția densității stărilor uni-fononice ale cristalelor de ZnSe. Un spectru similar a fost înregistrat în cristale de CdGa_2Se_4 (figura 5d) [33], HgGa_2Se_4 [34] și HgGa_2Se_4 [35].

Tranziția de fază DC $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 \rightarrow$ DS HgGa_2Se_4 are loc la presiunea de 18 GPa, iar tranziția DS $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 \rightarrow$ DNaCl HgGa_2Se_4 se produce la 24 GPa. La relaxarea presiunii, tranziția DNaCl $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 \rightarrow$ DZ HgGa_2Se_4 are loc la 5 GPa. La un ciclu repetat de aplicare a presiunii, tranziția de fază DZ $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 \rightarrow$ DNaCl HgGa_2Se_4 se

produce la 18 GPa. Aceste tranziții de fază pot fi monitorizate și vizual, urmărind culoarea cristalului de HgGa_2Se_4 la creșterea și la relaxarea presiunii. Culoarea inițială galbenă deschisă se întuneacă la 17,8 GPa, iar proba devine complet întunecată la finalizarea tranziției de fază către faza opacă metalică de tip NaCl. La relaxarea presiunii mai jos de 5 GPa proba devine din nou transparentă, însă de culoare roșie, care se atribuie fazei DZ observată în spectrul Raman.

Trebuie de menționat că există câteva structuri politipe DS. Analiza spectrelor Raman a arătată că politipul DS HgGa_2Se_4 diferă de politipul observat în cristale inițiale DS- ZnGa_2Se_4 și DS- ZnGa_2Se_4 , precum și în cristale de ZnGa_2Se_4 și ZnGa_2Se_4 cu structura DS la presiuni înalte [34].

Structura de tip DZ a materialului după decompresie a fost confirmată și prin metoda XRD (figura 6). Toate reflexele din difractograma XRD a cristalelor de CdGa_2Se_4 aparțin fazei DC până la presiunea de 20 GPa. La presiunea de 21 GPa apar noi reflexe indicând inițierea unei tranziții de fază care se finalizează la presiuni mai ridicate. Faza de presiune înaltă, identificată a fi de tip NaCl, se păstrează la decompresie până la presiunea în jur de 7,5 GPa. Structura fazei după decompresie s-a dovedit a fi de tip DZ (figura 6a, difractograma de sus) [36].

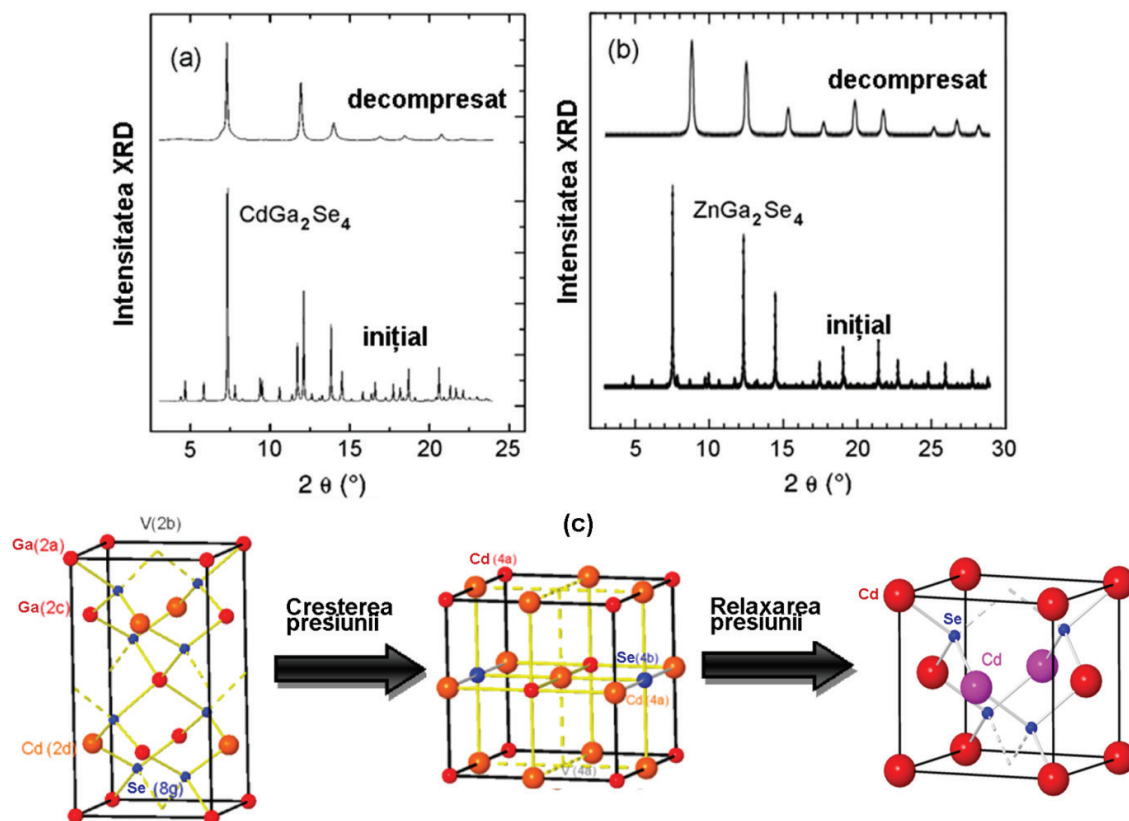


Figura 6. Difractograma XRD a cristalelor inițiale și după decompresie pentru CdGa_2Se_4 (a) și ZnGa_2Se_4 (b). Ilustrarea tranzițiilor de fază la compresie și la decompresie (c).

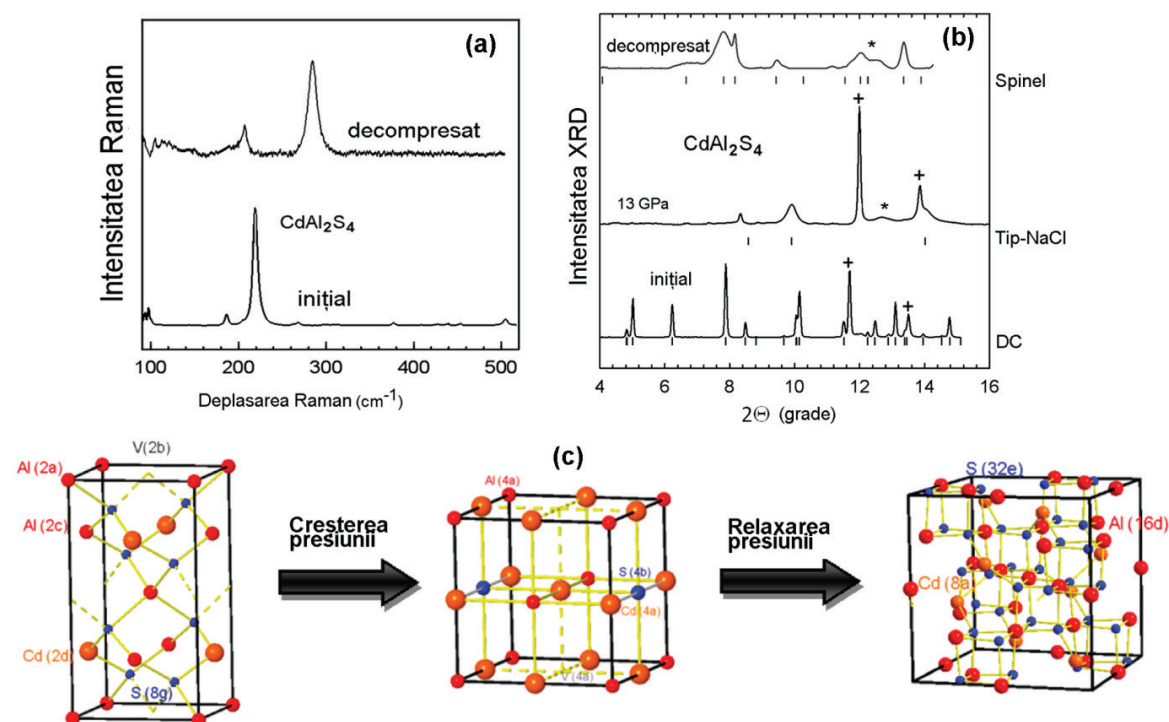


Figura 7. (a) Spectrul Raman al cristalului CdAl₂S₄ inițial și cel de după decompresie. (b) Difractograma XRD a cristalului CdAl₂S₄ inițial, după tranziția de fază în structura de tip NaCl și după decompresie. (c) Ilustrarea tranzițiilor de fază la compresie și la decompresie.

În cristale de ZnGa₂Se₄, nu s-au observat schimbări esențiale în difractograma XDR până la presiuni de 10,4 GPa. La această presiune s-a constatat că picurile se largesc datorită creșterii dezordinii din rețeaua cristalină indusă de presiunea hidrostatică. La presiunea de 15,5 GPa apar noi picuri de difracție, a căror intensitate crește odată cu creșterea presiunii și ele devin predominante la presiunea de 18,5 GPa. Picurile atribuite fazei de presiune joasă dispar completamente la presiunea de 19,2 GPa. Difractograma cristalului după decompresie este arătată în figura 6b [37].

În cristale de CdGa₂S₄ nu s-au observat schimbări esențiale în difractograma XDR până la presiuni de 17 GPa. La presiuni mai înalte, schimbările din difractogramă sugerează apariția fazei de presiune înaltă de tip NaCl, care la presiunea de 21 GPa este unica prezentă, sugerând finalizarea tranziției de fază [37].

Deși majoritatea compușilor A^{II}B^{III}₂C^{VI}₄ cu structura tetragonală adoptă structura de tip zincblendă dezordonată după decompresie, există și excepții, precum cristalele de CdAl₂S₄. După cum se vede din analiza figurii 2b, în afară de cristalele cu cationi de In și anioni de S, cristalele de ZnAl₂S₄ în procesul de creștere adoptă structura spinel [38]. Cristalele de ZnAl₂S₄ sunt supuse unei tranziții de fază în structura de tipul feritului de calciu în procesul de compresie până la presiunea de 23 GPa. Structura feritului de calciu este una dintre cele mai dense structuri ale materi-

alelor cristaline. Tranziția de fază de la structura spinel către structura de tipul feritului de calciu s-a dovedit a fi reversibilă [38].

După cum arată calculele teoretice, compusul CdAl₂S₄ este un material de frontieră între structurile tetragonale și structura spinel în clasa materialelor A^{II}B^{III}₂C^{VI}₄ [39]. Acest material se caracterizează prin cea mai mare distorsiune tetragonală dintre toți compușii cu structura DC. Studiile experimentale au arătat că, după decompresie de la presiunea de 15-25 GPa a cristalelor cu structura inițială DC, ele au structura spinel [40; 41], după cum este ilustrat în figura 7. Ca și celelalte cristale cu structura inițială tetragonală, cristalele de CdAl₂S₄ sunt supuse tranziției de fază în structura de tip NaCl, presiunea tranziției de fază pentru acest material fiind în jur de 12 GPa [40; 41].

TRANZIȚII DE FAZĂ INDUSE DE PRESIUNEA HIDROSTATICĂ ÎN COMPUȘI CU STRUTURĂ SPINEL

Spre deosebire de structura spinel ZnAl₂S₄, compușii cu cationi de In și anioni de S trec într-o modificare a structurii de tip NaCl la aplicarea presiunii hidrostatice, după cum au demonstrat cercetările cu spectroscopia Raman [42] și difracția razelor X [43]. Ținând cont de celula elementară redusă care conține 14 atomi și este echivalentă cu cea mai mică celulă Bra-

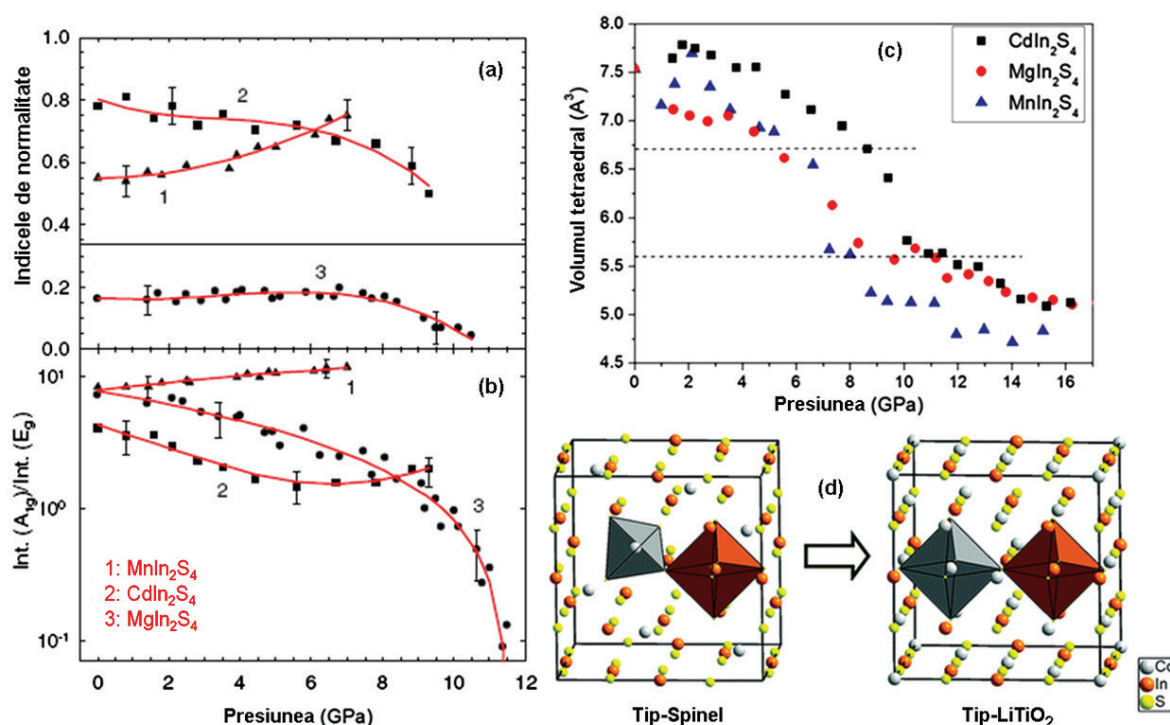


Figura 8. (a) Dependența de presiune a indicelui de normalitate în compușii $A\text{In}_2\text{S}_4$. (b) Intensitatea integrală a modului A_{1g} normalizat la intensitatea modului E_g . (c) Evoluția volumului tetraedrelor în structura spinel la creșterea presiunii hidrostatice. (d) Ilustrarea tranziției de fază la compresie a compușilor $A\text{In}_2\text{S}_4$ cu structura inițială spinel.

vais, s-a dedus că numărul total de moduri vibraționale în centrul zonei Brillouin în descrierea reprezentărilor ireductibile ale grupului Oh este: $\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + 2F_{2u}$, dintre care cinci moduri ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) sunt Raman active, patru moduri F_{1u} sunt active în infraroșu, iar modul F_{1u} este un fonon acustic. Modul A_{1g} de energie înaltă este un „mod de respirație” care corespunde vibrațiilor anionilor în direcția centrului tetraedrului. Totodată, el este compus din două benzi de vibrație. După cum a fost menționat mai sus, în structurile spinel cu inversie parțială tetraedrele sunt ocupate de ambele tipuri de cation A și B. Prin urmare, modul A_{1g} este format din două benzi de vibrație, care corespund vibrațiilor tetraedrelor AS_4 și BS_4 . Frecvențele modurilor A_{1g} sunt slab afectate de masele ionilor metalici, dar sunt influențate de efectele de legătură și de repulsie a ionilor metalici coordonați tetraedric. Prin urmare, modurile fononice InS_4 se observă în toți compușii CdIn_2S_4 , MgIn_2S_4 și MnIn_2S_4 în regiunea $352\text{--}372\text{ cm}^{-1}$. Pe de altă parte, modul A_{1g} , corespunzător vibrațiilor MS_4 ($M = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Mg}$), dă dovadă de o deplasare mai mare pentru $M = \text{Mg}, \text{Cd}$ decât pentru $M = \text{Mn}$. Efectul dat se explică prin polarizabilitatea și covalența mai mare ale ionilor de Mg și Cd, decât ale ionilor de Mn. Aceste particularități au fost utilizate în spectroscopia Raman pentru a estima indicele de normalitate în compușii cu structura spinel și evoluția lui la aplicarea presiunii hidrostatice (figura 8a).

Metoda respectivă se bazează pe analiza raportului intensității benzilor Raman $A_{1g}(MS_4)/A_{1g}(\text{InS}_4)$, care este egal cu $X/(1-X)$.

Presiunea de tranziție către faza de presiune înaltă a fost estimată prin dispariția benzilor Raman la presiunea de 7,2, 9,3 și 12 GPa pentru $M = \text{Mn}, \text{Cd}$ și Mg , respectiv. Această tranziție de fază arată aceleași regularități ca și în compușii cu structură tetragonală: cu cât mai joasă este ionicitatea, cu atât mai înaltă este presiunea tranziției de fază. Deosebirea dintre materiale cu structura tetragonală și cele cu structura spinel constă în faptul că în ultimele tranziția de fază este reversibilă. Ionicitatea compușilor cu structura spinel inversă este mai joasă decât cea a compușilor cu structura spinel ideală. Acest fapt explică valoarea mai înaltă a presiunii tranziției de fază în MgIn_2S_4 decât în CdIn_2S_4 și MnIn_2S_4 .

Din figura 8a se vede că indicele de normalitate este aproximativ constant până la presiunea de 6 GPa, deși se observă o creștere slabă pentru MnIn_2S_4 și o descreștere nesemnificativă pentru CdIn_2S_4 . La presiuni mai înalte decât 6 GPa indicele de normalitate descrește, astfel că MgIn_2S_4 tinde spre o structură spinel inversă, iar CdIn_2S_4 spre o structură cu distribuție aleatorie a cationilor în pozițiile tetraedrice și octaedrice (adică spre valoarea indicelui de normalitate egal cu $1/3$). Aceste rezultate demonstrează posibilitatea de a modifica distribuția cationilor în pozițiile tetraedrice și octaedrice prin aplicarea presiunii hidrostatice într-o

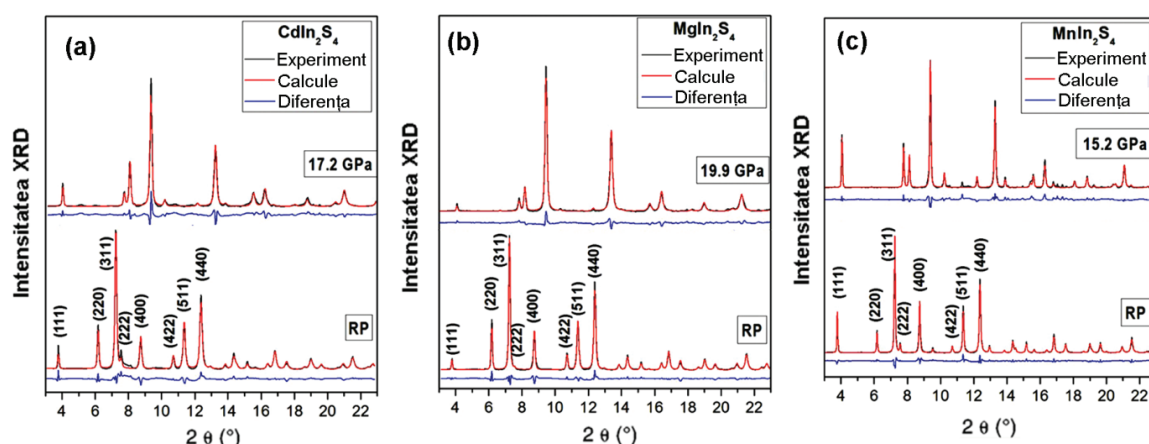


Figura 9. Difractograma XRD pentru structura inițială a compușilor CdIn_2S_4 , MgIn_2S_4 și MnIn_2S_4 (curba de jos) și după compresie la presiuni mai mari decât presiunea tranziției de fază la structura de tip LiTiO_2 cu defecte (curba de sus).

manieră asemănătoare cu schimbarea temperaturii în procesul de sinteză a cristalelor.

La presiuni mai înalte decât 10 GPa, modul A_{1g} descrește brusc în MgIn_2S_4 (figura 8b), semnalând descreșterea ionilor metalici cu coordonare tetraedrică. Aceasta înseamnă că atomii de In migrează de la pozițiile tetraedrice 8a spre pozițiile interstițiale, adică spre pozițiile 16c neocupate în mod normal. Migrația în cauză conduce la tranziția de fază spre o supra-structură de tip NaCl cu ordonarea 1:1 în golurile octaedrice (de tipul LiTiO_2 sau LiVO_2 (cF64)) [44]. În această structură, jumătate dintre ionii de In ocupă jumătate dintre pozițiile octaedrice 16c, iar a doua jumătate a ionilor de In, împreună cu ionii de Mg, sunt situați în pozițiile 16d, formând o structură de tip LiTiO_2 cu defecte.

Tranziția de fază de la structura spinel către structura de tip LiTiO_2 cu defecte la aplicarea presiunii hidrostatice a fost confirmată și prin studiul XRD [43] (figura 8c, d). Presiunea tranziției de fază este în bună concordanță cu valoarea determinată din spectroscopia Raman: 6,8, 8,3 și 9,5 GPa pentru MnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 și MgIn_2S_4 , respectiv. Difractogramele XRD pentru acești compuși înainte de aplicarea presiunii hidrostatice și după compresie la presiuni mai mari decât presiunea tranziției de fază sunt arătate în figura 9.

EVOLUȚIA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE COMPUȘILOR $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ LA APLICAREA PRESIUNII HIDROSTATICE

Tranzițiile de fază identificate în cercetările cu spectroscopia Raman și difracția razelor X au fost confirmate și în studiul proprietăților optice la aplicarea presiunii hidrostatice. Au fost investigate influența presiunii hidrostatice asupra benzii interzise și relațiile schimbărilor induse în banda interzisă cu procesele ordine-dezordine care au loc în compușii cu vacanțe

stoichiometrice. Investigațiile efectuate privind spectroscopia absorbției optice în cristale de HgGa_2Se_4 cu structura inițială DC au arătat că banda interzisă a materialului după decompresie este cu 0,23 eV mai îngustă decât cea a materialului inițial, în cazul dacă în procesul de compresie presiunea a fost ridicată până la finalizarea completă a tranziției de fază către structura de tip NaCl dezordonată (până la 30 GPa). Totodată, ambele materiale au banda interzisă directă. În plus, după cum s-a dovedit, odată cu mărirea presiunii coeficientul de creștere a benzii interzise are valori diferite pentru materialul inițial (31 meV/GPa) față de cel obținut după decompresie (9 meV/GPa) (figura 10b).

În cazul când în procesul de compresie tranziția de fază către structura de tip NaCl nu a fost finalizată (presiunea a fost ridicată până la 15 GPa), banda interzisă a materialului după decompresie era cu 0,15 eV mai îngustă decât cea a materialului inițial, iar coeficientul de creștere a benzii interzise, odată cu mărirea presiunii, avea valoarea de 24 meV/GPa. Analiza acestor rezultate a demonstrat că atunci când aplicarea presiunii conduce la dezordinea totală în subrețeaua cationi-vacanțe, adică tranziția de fază către structura de tip NaCl dezordonată este finalizată, materialul după decompresie are structura de tip DZ. În caz contrar, atunci când dezordinea în subrețeaua cationi-vacanțe este parțială, materialul recuperat are structura de tip DS, iar valorile benzii interzise și a coeficientului de creștere a benzii interzise cu creșterea presiunii sunt intermediare între materialul inițial cu structura DC și cel cu structura DZ [45; 46]. După cum mai arată figura 10b, coeficientul de presiune al benzii interzise are valoare negativă (-20 meV/GPa) la presiuni mai înalte decât 10 GPa, iar aceste schimbări ale semnului coeficientului au fost explicate ținând cont de procesele ordine-dezordine induse de presiunea hidrostatică. Cauzele acestor observații experi-

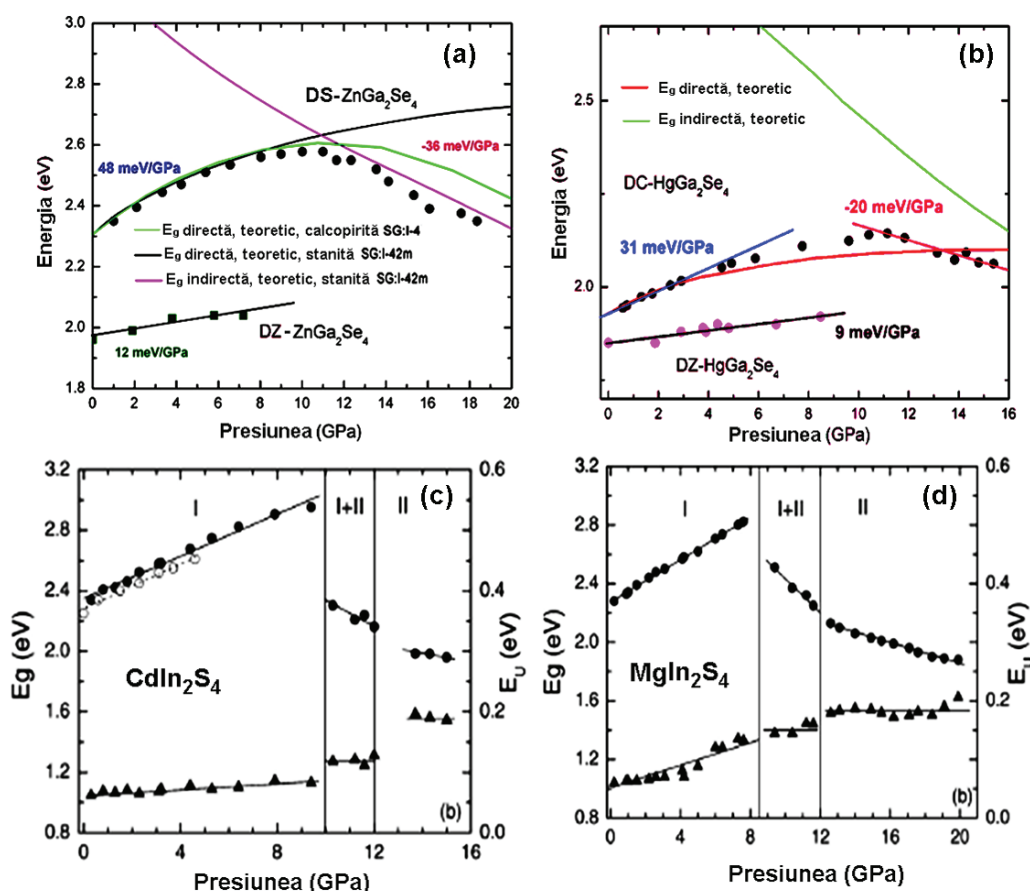


Figura 10. Dependența experimentală a benzii interzise de presiunea hidrostatică și rezultatele calculelor teoretice pentru cristale de ZnGa₂Se₄ (a) și HgGa₂Se₄ (b). Dependența de presiune a benzii interzise (cercuri) și a energiei Urbach (triunghiuri) pentru cristale de CdIn₂S₄ (c) și MgIn₂S₄ (d).

mentale au fost explicate din punct de vedere teoretic, calculele teoretice demonstrând caracterul nelinier al dependenței benzii interzise directe de presiune în materialele cu vacanțe stoichiometrice [45]. Un comportament similar a fost observat și în cristale de CdGa₂Se₄ [45], CdGa₂S₄ și HgGa₂S₄ [47] cu structura DC, dovadă că dependența nelinieră a benzii interzise directe de presiune este o proprietate comună a tuturor compușilor adamantini cu vacanțe stoichiometrice ordonate, indiferent de tipul anionilor. Această dependență nelinieră a fost explicată prin calcule teoretice ca fiind cauzată de anticrossing-ul dintre prima și a treia bandă de conducție în DC-CdGa₂S₄ și între prima și a doua bandă de conducție în DC-HgGa₂S₄ cu creșterea presiunii hidrostatice [47].

Dependența nelinieră a benzii interzise a fost înregistrată și în cristale cu structura inițială DS, demonstrând creșterea până la presiunea de 10 GPa și descreșterea la presiuni mai înalte, după cum este ilustrat în figura 10a pentru DS ZnGa₂Se₄, iar banda interzisă a materialului recuperat după compresie până la presiunea de 22 GPa s-a dovedit a fi cu 0,35 meV mai îngustă decât a materialului inițial.

Efectele presiunii hidrostatice asupra benzii interzise și a energiei Urbach au fost deduse din studiul marginii absorbției optice în compușii CdIn₂S₄, MgIn₂S₄ și MnIn₂S₄ cu structura spinel [47]. S-a observat că banda interzisă a compușilor CdIn₂S₄, MgIn₂S₄ crește linear odată cu creșterea presiunii în diapazonul de stabilitate al fazei spinel (figura 10c, d). MnIn₂S₄ a arătat un comportament diferit, cu o dependență nelinieră marcată de o slabă descreștere a benzii interzise. Această diferență a fost explicată prin efectele magnetice legate de ionii Mn³⁺, care sunt Jahn-Teller activi. Sub compresie, starea de spin a ionilor Mn³⁺ se poate modifica, iar interacțiunea lor cooperativă poate influența structura de bandă a compusului MnIn₂S₄.

O descreștere abruptă a benzii interzise a fost înregistrată la presiunea de 10, 8,5 și 7.2 GPa pentru CdIn₂S₄, MgIn₂S₄ și MnIn₂S₄, respectiv. La presiuni mai înalte s-a înregistrat o deplasare a marginii de absorbție spre lungimi de undă mai mari în toți acești trei compuși. O altă schimbare a comportamentului benzii interzise a fost observată la presiunea de 12 GPa, după cum este ilustrat în figura 10c, d pentru CdIn₂S₄ și MgIn₂S₄. Corelarea acestor date cu datele descrise

Tabelul 3

Presiunea tranziției de fază în compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu structura spinel

Compusul	PT (Raman)	PT XRD (medie)	PT XRD (început)	PT XRD (finalizat)	PT optic (început)	PT optic (finalizat)
$CdIn_2S_4$	9,3	8,3	7,7	12	10	12
$MgIn_2S_4$	10-12	9,5	8	12	8,5	12
$MnIn_2S_4$	7,2	6,8	6	9	7,2	9

mai sus conform studiilor cu spectroscopia Raman și difracția razelor X este prezentată în tabelul 3, unde PT (în GPa) este presiunea de tranziție din structura spinel în structura de tip $LiTiO_2$ cu defecte.

Analiza acestor date arată că tranziția de fază din structura spinel în structura de tip $LiTiO_2$ cu defecte se produce treptat, iar aceste două faze coexistă într-un diapazon de presiuni, marcat ca I+II în figura 10c, d. Diapazonul se cuprinde între 8-12 GPa pentru $CdIn_2S_4$ și $MgIn_2S_4$ și între 6-9 GPa pentru $MnIn_2S_4$. Coexistența a două faze conduce și la efectul de histerezis observat în măsurătorile Raman [42] și XRD [43].

SCHEMA TRANZIȚIILOR DE FAZĂ INDUSE DE PRESIUNEA HIDROSTATICĂ ÎN COMPUȘII $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$

Analiza rezultatelor obținute cu aplicarea a trei metode de studiu (spectroscopia Raman, XDR și absorbția optică) demonstrează taxonomia tranzițiilor de fază în compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$, rezumată în figurile 11 și 12. Toate materialele cu structură tetragonală suportă o tranziție de fază către structura de tip NaCl dezordonată, care se realizează prin procese de dezordine în subrețeaua cationică, inclusiv cu implicarea vacanțelor

stoichiometrice. Această tranziție de fază este ireversibilă. Indiferent de aranjamentul cationilor în materialul inițial (structura DC sau DS), în majoritatea compușilor cu structura tetragonală la decompresie este obținut material cu structura de tip ZB dezordonată. Doar în compușii cu cationi de Cd și Al cristalele au structura spinel în materialul decompresat. Adaosul atomilor de Ga în compusul $ZnAl_2S_4$ conduce la stabilizarea structurii tetragonale în loc de structura spinel. În soluțiile solide cuaternare $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$, odată cu descreșterea conținutului de Ga până la $x=0,2$, la decompresie se realizează structura spinel, iar la valoarea $x=0,1$ materialul decompresat are structura stratificată.

În compușii tioindați cu structura inițială spinel, la creșterea presiunii are loc tranziția de fază în structura de tip $LiTiO_2$ cu defecte, care reprezintă o supra-structură de tip NaCl, iar cristalele de $ZnAl_2S_4$ suportă o tranziție de fază în structura de tip $CaFe_2O_4$. Ambele tranziții de fază sunt reversibile. Tranziția de fază către structura de tip $LiTiO_2$ cu defecte este precedată de schimbări ale indicelui de normalitate a structurii spinel, adică are loc o redistribuție a cationilor în golurile tetraedrice și octaedrice.

În materiale cu structura inițială stratificată, la creșterea presiunii are loc tranziția de fază în structura spinel, care poate fi reversibilă sau ireversibilă. În

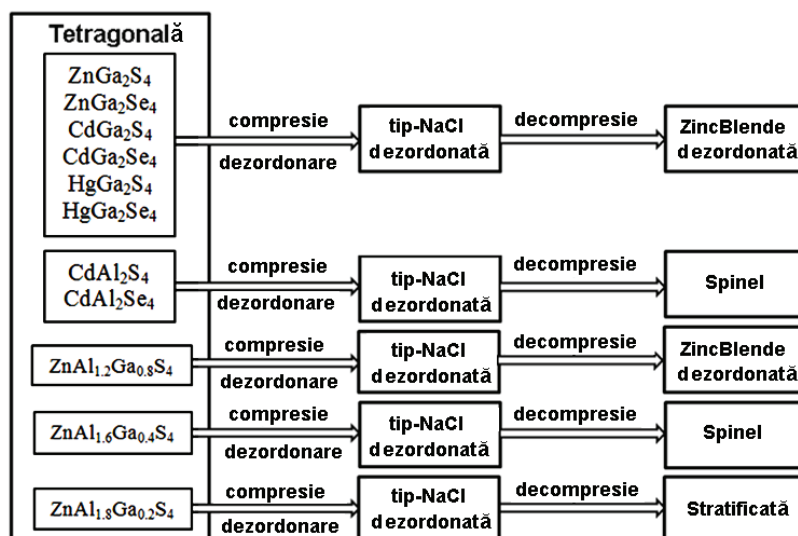


Figura 11. Schema tranzițiilor de fază induse de presiunea hidrostatică în compușii $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu structură tetragonală.

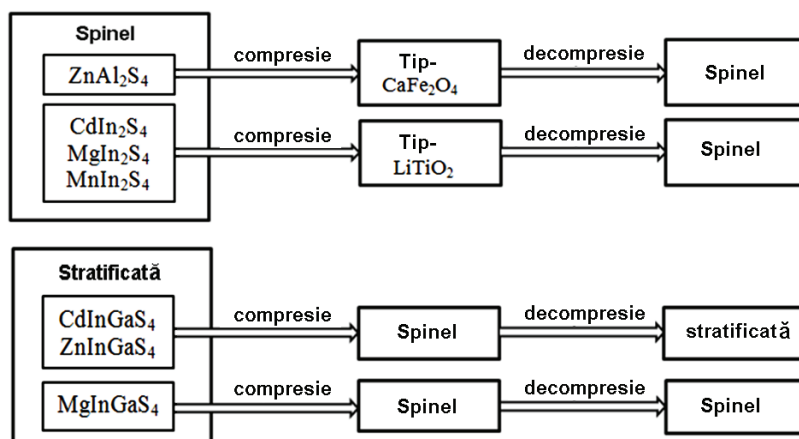


Figura 12. Schema tranzițiilor de fază induse de presiunea hidrostatică în compuși $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu structura spinel sau stratificată.

compuși $CdInGaS_4$ și $ZnInGaS_4$ tranziția de fază este reversibilă, iar în $MgInGaS_4$ tranziția de fază este ireversibilă, la decompresie fiind conservată faza de presiune înaltă spinel.

Cât privește presiunile critice ale tranzițiilor de fază, au fost dezvoltate mai multe modele care leagă presiunile critice cu proprietățile și parametrii materialelor. Au fost găsite corelații între presiunea tranziției de fază de la structura DC la structura DS legată de procesul de dezordine în subrețeaua cationică și distorsiunea tetragonală $\delta = 2 - c/a$, unde c și a sunt parametrii rețelei cristaline [10]. După cum s-a observat, cu cât este mai mare distorsiunea tetragonală, cu atât este mai mare presiunea acestei tranziții de fază. S-a pre-

supus că presiunea tranziției de fază către structura de tip NaCl dezordonată în compuși cu structura inițială tetragonală este în funcție de ionicitatea materialului [10]. S-a arătat și posibilitatea de a estima presiunea acestei tranziții de fază din diagrama Chelikowsky în coordonatele ionicitate – lungimea medie a legăturilor chimice [11]. În corespundere cu un criteriu empiric [49], presiunea tranziției de fază de la compuși ABC_2 cu coordonare tetraedrică către coordonarea octaedrică crește odată cu creșterea raportului dintre raza medie a cationilor $(r_A + r_B)/2$ către raza anionilor r_C . După cum s-a dedus din analiza datelor referitoare la presiunea tranziției de fază în 23 de compuși ABC_2 și AB_2C_4 cu coordonare tetragonală, criteriul legat de raza cationilor și anionilor funcționează destul de bine [37]. Din analiza figurii 13 se vede că presiunea tranziției de fază se mărește odată cu creșterea raportului dintre raza medie a cationilor și a anionilor pentru patru categorii de compuși clasificați conform dimensiunii cationilor $(r_A + r_B)$. Trebuie de menționat că și compușii cu structura spinel se înscriu destul de bine în această taxonomie.

CONCLUZII

Urmare a acestui studiu complex, au fost stabilite etapele tranzițiilor de fază în compuși semiconductori $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ cu structură cristalografică inițială tetragonală, spinel și romboedrică stratificată atât în procesul de creștere a presiunii hidrostatice la compresie, cât și la decompresie. A fost stabilită taxonomia tranzițiilor de fază în această clasă de materiale semiconductoare. S-a elucidat că materialele cu structură tetragonală adoptă o structură de tip NaCl dezordonată la presiuni înalte, iar această tranziție de fază este una ireversibilă și e precedată de o serie de procese de dezordine în subrețeaua cationică, inclusiv cu implicarea vacanțelor

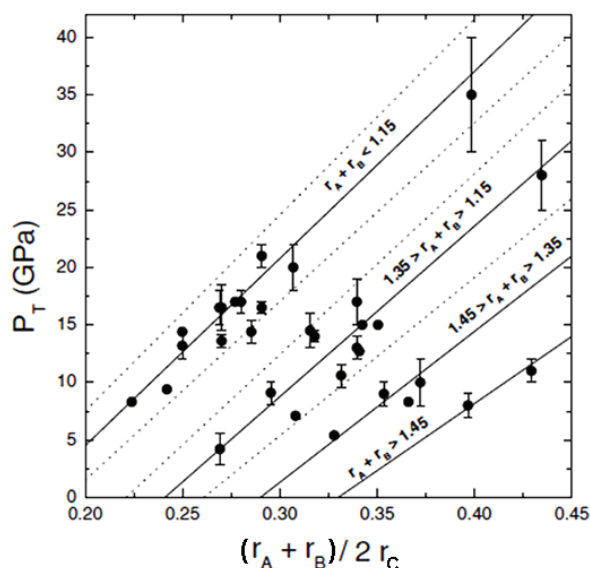


Figura 13. Presiunea tranziției de fază pentru diferiți compuși ABC_2 și AB_2C_4 în funcție de raportul dimensiunii cationilor și anionilor. Liniile solide estimează presiunea tranziției de fază pentru compușii din categoria dată, clasificați conform dimensiunii cationilor $(r_A + r_B)$. Liniile punctate arată limitele devierii de la valoarea estimată.

stoichiometrice. În majoritatea compușilor cu structură tetragonală la decompresie este obținut un material cu structura de tip zincblende dezordonată, deși există și excepții la obținerea structurii spinel sau stratificată. Compușii cu structura inițială spinel la presiuni înalte se transformă în structuri cu defecte de tipul CaFe_2O_4 sau LiTiO_2 , aceste tranziții de fază fiind reversibile. Structurile stratificate se transformă în structura spinel la compresie. Aceste tranziții de fază sunt reversibile în unele materiale sau ireversibile în altele. Presiunile critice ale tranzițiilor de fază pot fi deduse cu aplicarea câtorva criterii care implică distorsiunea tetragonală, ionicitatea și lungimea legăturilor chimice, precum și dimensiunile cationilor și anionilor.

BIBLIOGRAFIE

- Christensen N. E. The body-centered tetragonal high-pressure phase of tin, in: *Solid St. Commun.* 1993, 85, 151.
- Mukherjee D., Joshi K. D., Gupta S. C. Pressure Induced Phase Transition in Tin: ab-initio Calculations. *Phys.: Conf. Series* 2010, 215, 012106.
- Purwanto W., Krakauer H., Zhang S. Pressure-induced diamond to beta-tin transition in bulk silicon: a near-exact quantum Monte Carlo study, in: *Phys. Rev. B* 2009, 80, 214116.
- Jamieson. J. C. Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium, in: *Science* 1963, 139, 762.
- Mujica A., Radescu S., A. Munoz, R. J. Needs. High-pressure phases of germanium, in: *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13, 35.
- Takemura K., Schwarz U., Syassen K., Hanfland M., Christensen N.E., Novikov D.L., Loa I. High-pressure Cmca and hcp phases of germanium, in: *Phys. Rev. B* 2000, 62, R10603, 2000.
- Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. Ruoff. hcp to fcc transition in silicon at 78 GPa and studies to 100 GPa, in: *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 775.
- Blank V.D., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhugin I.A., Kirichenko A.N., Erohin S.V., Sorokin P.B., Popov M.Yu. Pressure-Induced Transformation of Graphite and Diamond to Onion, in: *Crystals* 2018, 8, 68.
- Phillips J.C. Bonds and Bands in Semiconductors. Academic, New York, 1973.
- Ursaki V.V., Burlakov I.I., Tiginyanu I.M., Raptis Y.S., Anastassakis E., Anedda A. Phase transitions in defect chalcopyrite compounds under hydrostatic pressure, in: *Phys. Rev. B* 1999, 59, 257.
- Chelikowsky J.K. High-pressure phase transitions in diamond and zinc-blende semiconductors, in: *Phys. Rev. B* 1987, 35, 1174.
- Radautsan S.I. and Tiginyanu I.M. Defect Engineering in II–III2–VI4 and Related Compounds, in: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993, Suppl. 32-3, 5.
- MacKinnon A. Tables of numerical data and functional relationships in science and technology, in: O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Landolt–Börnstein New Series, Group III*, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1985, p. 124.
- Razzetti C., Lottici P.P., G. Antonioli. Structure and lattice dynamics of nonmagnetic defective AIIIBIII2XVI4 compounds and alloys. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1987, 15, 43.
- Bernard J.E., Zunger A. Ordered-vacancy-compound semiconductors: pseudocubic CdIn_2Se_4 , in: *Phys. Rev. B* 1988, 37, 6835.
- Jiang X., Lambrecht W.R.L. Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II–III2–VI4, in: *Phys. Rev. B* 2004, 69, 035201.
- Krauss G., Krämer V., Eifler A., Riede V., Wenger S. Growth and characterization of CdAl_2S_4 and CdAl_2Se_4 single crystals, in: *Cryst. Res. Technol.* 1997, 32, 223.
- Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinov D.T. X-ray dosimetric properties of vapor-grown CdGa_2S_4 single crystals, in: *Inorg. Mater.* 2010, 46, 587.
- Joshi N. V., Luengo J., Vera F. Optical activity in $\text{Zn-Ga}_2\text{S}_4$, in: *Mater. Lett.* 2007, 61, 1926.
- Georgobiani A.N., Radautsan S.I., Tiginyanu I.M. Wide-gap AIIIBIII2CVI4 semiconductors – optical and photoelectrical properties and potential applications, in: *Sov. Phys. Semicond.* 1985, 19, 121.
- Rud V.Y., Y.V. Rud, Vaipolin A.A., Bodnar I.V., Fernelius N. Photosensitive Structure on CdGa_2S_4 Single Crystals, in: *Sov. Phys. Semicond.* 2003, 37, 1283.
- Kumar P., Sahariya J., Soni A., Bhamu K.C. Optoelectronic analysis of CdGa_2X_4 (X = S, Se): a promising material for solar cells. *MSF* 900, 2017, 69.
- Levine B.F., Bethea C.G., Kasper H.M., Thiel F.A. Nonlinear optical susceptibility of HgGa_2S_4 , in: *IEEE J. Quantum Electron* 1976, 12, 367.
- Rotermund F., Petrov V. Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a Cr:forsterite regenerative amplifier, in: *Opt. Lett.* 2000, 25, 746.
- Ren D., Huang J., Qu Y., Hu X., Zhang L., Yuri A., Pavel G., Valerii B., Grigori L., Alexander T. Optical properties and CO_2 laser SHG with HgGa_2S_4 , in: *Chin. Opt. Lett.* 2003, 10, 613.
- Badikov V.V., Kuzmin N.V., Laptev V.B., Malinovskiy A.L., Mitin K.V., Nazarov G.S., Ryabov E.A., Seryogin A.M., Shchebetova N.I. A study of the optical and thermal properties of nonlinear mercury thiogallate crystals, in: *Quantum Electron.* 2004, 34, 451.
- Rotermund F., Petrov V., Noack F. Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4–12 μm) using HgGa_2S_4 and AgGa_2S_2 , in: *Optics Commun.* 2000, 185, 177.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E. A new high-pressure form of MgAl_2O_4 , in: *Nature* 1991, 349, 409.
- Gracia L., Beltran A., Andres J., Franco R., Recio J.M. Quantum-mechanical simulation of MgAl_2O_4 under high pressure, in: *Phys. Rev. B* 2002, 66, 224114.

30. Liang A., Shib L.T., Gallego-Parra S., Gomis O., Errandonea D., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Manjon F.J. Pressure-induced band anticrossing in two adamantine ordered-vacancy compounds: CdGa₂S₄ and HgGa₂S₄, in: *J. Alloys Compd.* 2021, 886, 161226.
31. Vilaplana R., Gomis O., Perez-Gonzalez E., Ortiz H. M., Manjon F. J., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Alonso-Gutierrez P., Sanjuan M.L., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. High-pressure Raman scattering study of defect chalcopyrite and defect stannite ZnGa₂Se₄, in: *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 233501.
32. Gallego-Parra S., Gomis O., Vilaplana R., Ortiz H.M., Perez-Gonzalez E., Luna R., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Manjon F. J. Vibrational properties of CdGa₂S₄ at high pressure, in: *J. Appl. Phys.* 2019, 125, 115901.
33. Gomis O., Vilaplana R., Manjon F.J., Perez-Gonzalez E., Lopez-Solano J., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Segura A., Santamaria-Perez D., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V. High pressure optical and vibrational properties of CdGa₂Se₄, in: *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 013518.
34. Vilaplana R., Robledillo M., Gomis O., Sans J.A., Manjon F.J., Perez-Gonzalez E., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V. Vibrational study of HgGa₂S₄ under high pressure, in: *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 093512.
35. Vilaplana R., Gomis O., Manjon F.J., Ortiz H.M., Perez-Gonzalez E., Lopez-Solano J., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Errandonea D., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. Lattice Dynamics Study of HgGa₂Se₄ at High Pressures, in: *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 15773.
36. Grzechnik A., Ursaki V.V., Syassen K., Loa I., Tiginyanu I.M., Hanfland M. Pressure-Induced Phase Transitions in Cadmium Thiogallate CdGa₂Se₄, in: *J. Solid State Chem.* 2001, 160, 205, in: *J. Solid State Chem.* 2001, 160, 205.
37. Errandonea D., Kumar Ravhi S., Manjon F.J., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. High-pressure x-ray diffraction study on the structure and phase transitions of the defect-stannite ZnGa₂Se₄ and defect-chalcopyrite CdGa₂S₄, in: *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 063524.
38. Ursaki V.V., Burlakov I.I., Tiginyanu I.M., Raptis Y., Anastassakis E., Aksenov I., Sato K. Pressure-induced phase transitions in spinel and wurtzite phases of ZnAl₂S₄ compound, in: *Jap. J. Appl. Phys.* 1998, 37, 135.
39. Zhang X., Zunger A. Diagrammatic Separation of Different Crystal Structures of A₂BX₄ Compounds Without Energy Minimization: A Pseudopotential Orbital Radii Approach. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1944.
40. Sans J. A., Santamaria-Perez D., Popescu C., Gomis O., Manjon F. J., Vilaplana R., Munnoz A., Rodríguez-Hernandez P., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. Structural and Vibrational Properties of CdAl₂S₄ under High Pressure: Experimental and Theoretical Approach, in: *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 15363.
41. Burlakov I.I., Raptis Y., Ursaki V.V., Anastassakis E., Tiginyanu I.M. Order–Disorder Phase Transition in CdAl₂S₄ under Hydrostatic Pressure. *Solid State Commun.* 1997, 101, 377.
42. Ursaki V.V., Manjon F.J., Tiginyanu I.M., Tezlevan V.E. Raman scattering study of pressure-induced phase transitions in MIn₂S₄ spinels, in: *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, 14, 6801.
43. Santamaria-Perez D., Amboage M., Manjon F.J., Errandonea D., Munnoz A., Rodríguez-Hernandez P., Mujica A., Radescu S., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. Crystal Chemistry of CdIn₂S₄, MgIn₂S₄, and MnIn₂S₄ Thiospinels under High Pressure, in: *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 14078.
44. Chieh C., Chamberland B.L., Wells A.F. A high-pressure form of lithium vanadium oxide – a 2x2x2 NaCl superstructure, in: *Acta Crystallogr.* 1981, B 37, 1813.
45. Manjon F.J. Gomis O., Rodríguez-Hernandez P., Perez-Gonzalez E., Munoz A., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Segura A., Fuentes-Cabrera M., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V. Nonlinear pressure dependence of the direct band gap in adamantine ordered-vacancy compounds, in: *Phys. Rev. B* 2010, 81, 195201.
46. Gomis O., Vilaplana R., Manjon F.J., Ruiz-Fuertes J., Perez-Gonzalez E., Lopez-Solano J., Bandiello E., Errandonea D., Segura A., Rodríguez-Hernandez P., Munoz A., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. HgGa₂Se₄ under high pressure: An optical absorption study, in: *Phys. Status Solidi B* 2015, 252, 2043.
47. Liang A., Shi L. T., Gallego-Parra S., Gomis O., Errandonea D., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Manjon F.J. Pressure-induced band anticrossing in two adamantine ordered-vacancy compounds: CdGa₂S₄ and HgGa₂S₄, in: *J. Alloys Compd.* 2021, 886, 161226.
48. Ruiz-Fuertes J., Errandonea D., Manjon F.J., Martinez-Garcia D., Segura A., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. High-pressure effects on the optical-absorption edge of CdIn₂S₄, MgIn₂S₄, and MnIn₂S₄ thiospinels, in: *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 063710.
49. Jayaraman A., Dernier P.D., Kasper H.M., Maines R.G. Pressure-induced phase transformations in some I-III-VI₂ semiconductors. *High Temp.- High Press.* 1977, 9, 97.