

准一维链状半导体 BiSeI 低温物性研究^{*}

蔡荣牛¹, 安超^{1,2†}, 周颖¹, 张敏¹, 张蕾³, 杨昭荣^{1,3†}

1. 安徽大学,物质科学与信息技术研究院,合肥 230601;
2. 安徽大学,杂化材料结构与功能调控教育部重点实验室,合肥 230601;
3. 中国科学院合肥物质科学研究院,强磁场科学中心,极端条件凝聚态物理安徽省重点实验室,合肥 230031

收稿日期:2022-04-28;接收日期:2022-04-29

【摘要】 $A^V B^{VI} C^{VII}$ ($A = \text{Bi}, \text{Sb}; B = \text{S}, \text{Se}; C = \text{I}, \text{Br}$) 体系是一类典型的准一维链状半导体材料。由于其特殊的晶格和能带结构, $A^V B^{VI} C^{VII}$ 体系表现出丰富的物性, 如: 铁电、压电、热电和光电导特性等, 在太阳能电池、光电探测器及超级电容器等领域有着广泛的应用前景, 引起了人们广泛的研究兴趣。其中, SbSI 在低温下伴随铁电自发极化会出现反常的负热膨胀现象。BiSeI 与 SbSI 结构类似, 低温下的物性值得进一步研究。本工作利用物理气相输运法制备了高质量的 BiSeI 单晶样品, 并利用 Raman 光谱、电输运测量、XRD 及光致发光谱(PL)对其低温下的电输运、振动及结构性质进行了系统的研究。随温度降低, PL 光谱结果表明低温下能隙内出现激子能级。低温 Raman 及 XRD 结果表明测试温区(10~300 K)内其结构对称性无明显改变。然而随温度降低, 晶格在 200~300 K 范围内发生明显的负热膨胀现象。类比于 SbSI, 我们将 BiSeI 中的负热膨胀现象归因于 410 K 发生的反铁电相变。此工作的顺利开展有利于人们进一步理解 $A^V B^{VI} C^{VII}$ 体系低温下负热膨胀背后的物理机制以及促进其在未来零膨胀材料领域中的应用。

关键词: BiSeI, 准一维材料, 负热膨胀, 反铁电相变, 低温

PACS: 61.05.C-, 72.15.-v, 74.25.nd, 77.80.-e

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.03.003

Physical Properties of Quasi-one Dimensional Chain-like Semiconductor BiSeI at Low Temperature

CAI Rongniu¹, AN Chao^{1,2†}, ZHOU Ying¹,
ZHANG Min¹, ZHANG Lei³, YANG Zhaorong^{1,3†}

1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. Key Laboratory of Structure and Functional Regulation of Hybrid Materials (Anhui University),
Ministry of Education, Hefei 230601, China;

3. Anhui Province Key Laboratory of Condensed Matter Physics at Extreme Conditions, High Magnetic Field Laboratory,
Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Received date: 2022-04-28; accepted date: 2022-04-29

【Abstract】 $A^V B^{VI} C^{VII}$ ($A = \text{Bi}, \text{Sb}; B = \text{S}, \text{Se}; C = \text{I}, \text{Br}$) family belongs to a typical quasi-one dimensional semiconductor. Due to the peculiar lattice and band structures, they exhibit rich physical properties, such as

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2018YFA0305704)、国家自然科学基金(批准号:12004004,U19A2093,11874362)和安徽省自然科学基金(批准号:1908085QA18,2008085QA40)资助的课题。

† chaoan@ahu.edu.cn, zryang@issp.ac.cn

ferroelectricity, piezoelectricity, thermoelectricity and photoconductivity, leading to the potential applications in solar absorber, photodetector and supercapacitor, which attract wide research interests. Among them, accompanying with the ferroelectric phase transition, the negative thermal expansion (NTE) behavior was observed in SbSI. BiSeI is isostructural to SbSI, the physical properties at low temperature of BiSeI deserve further investigation. Here, BiSeI single crystals with the high quality were prepared by physical vapor transport method. The electrical transport, vibrational and structural properties were systematically studied through Raman scattering, photoluminescence (PL), electrical resistance and x-ray diffraction spectra (XRD) at low temperature. With decreasing temperature, PL results show that the appearance of exciton levels inside the gap below 60 K. Raman and XRD measurements demonstrate that the structure of BiSeI is stable upon cooling. However, the NTE behavior is observed in the temperature range of 200~300 K. Analogous to SbSI, we attributed the NTE behavior to the occurrence of antiferroelectric phase transition at 410 K of BiSeI. Our work will shed light on the further understanding of underlying physics of NTE behavior in $A^V B^{VI} C^{VII}$ system and promote their potential applications in future zero thermal expansion materials.

Keywords: BiSeI, Quasi-one dimensional, Negative thermal expansion, Antiferroelectric, Low temperature

PACS: 61.05.C-, 72.15.-v, 74.25.nd, 77.80.-e

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.03.003

Reference method: CAI Rongniu, AN Chao, ZHOU Ying, ZHANG Min, ZHANG Lei, YANG Zhaorong, Low. Temp. Phys. Lett. **43**, 0181 (2022)

1 引言

$A^V B^{VI} C^{VII}$ ($A = Bi, Sb; B = S, Se; C = I, Br$) 家族由于其特殊的晶格和能带结构^[1-4], 表现出丰富的物理特性, 如: 铁电性、压电性、热电性及光电导特性等, 在太阳能电池、光电探测器及超级电容器等领域有着广泛的应用前景^[5-7]. $A^V B^{VI} C^{VII}$ 体系呈现正交晶系, 空间群为 Pnma (No. 62, D_{2h}^{16}), 其半导体能隙为 $1.2 \sim 2.2$ eV^[6, 8]. 由于单晶制备过程中生长速率的各向异性, 高温生长出的单晶样品主要为针状形貌, 且其物相在室温下非常稳定^[9, 10]. 其中, $A^{3+}-B^{2-}$ 之间为共价键结合, 而 $(AB)^+$ 与卤素 C^- 原子之间则为离子键结合, 共同构成沿 b 轴延伸的 $[(A^{3+} B^{2-})^+ C^-]$ 双原子链; 不同双原子链之间则通过弱的范德瓦尔斯力结合最终组成三维晶格^[6]. 因此, $A^V B^{VI} C^{VII}$ 体系是一类典型的准一维链状半导体材料.

其中, SbSI 为该体系最早发现的铁电体材料, 研究表明当温度小于 $T_{c1} = 410$ K 时, SbSI 发生顺电-反铁电相变; 且随温度继续降低至 $T_{c2} = 293$ K 以下 SbSI 发生反铁电-铁电相变, 进入到低温铁电相^[1, 11]. 此外, 同体系其他材料也表现出类似的铁电相变, 如 BiSI、BiSBr 及 SbSBr 的铁电相变温度分别为 113 K、103 K 和 $22.8 \sim 93$ K^[12, 13]. 然而, 前期研究表明该体系的另外两个材料 BiSeI 和 SbSeI 并没有发生铁电相变. 这是因为相比于 S 原子, Se 原子的质量更大、电子态密度更高、非谐性更小, 因此无法在材料中诱导出铁电相变^[14]. 但是, R. Ganesha 等人发现 BiSeI 的介电谱和交流电导均在 410 K 附近出现一个高峰^[15]. 此外, A. Audzijonis 等人发现 SbSeI 的介电谱也在 410 K 附近出现峰值, 并认为 BiSeI 及 SbSeI 在此温度的异常行为与 SbSI 类似, 源于反铁电相变^[11]. 随后, 他们又利用双折射光谱及电阻测试进一步确认了 410 K 附近的异常行为源于反铁电相变; 且此反铁电相变的类型介于位移型及有序-无序型之间^[16].

此外, 伴随铁电相变的发生, SbSI 和 SbSBr 的晶格体积在 T_c 附近随温度降低而增加, 发生反常的负热膨胀行为^[17, 18], 主要归咎于发生铁电自发极化时沿 c 轴方向 Sb-S 键长的异常增加^[17]. 而对于无铁电相变的 BiSeI 和 SbSeI, 其低温下是否会发生类似的负热膨胀行为值得进一步研究. 其中, BiSeI

为间接带隙半导体, 能隙 $E_g = 1.32$ eV^[6]. 且对于不同制备工艺, 生长出的 BiSeI 单晶样品性质也有所区别. 例如, 利用化学输运法可制备出 n 型导电的 BiSeI 晶体^[19]; 而利用 Stock-Barger 方法可同时制备出 n 型及 p 型导电的 BiSeI 晶体^[20], 但其单晶尺寸及纯度由于生长方法的原因而受限^[21]. 为制备出大尺寸的高质量 BiSeI 单晶, B. Xiao 等人改进了生长方法, 探索出利用物理气相输运法制备厘米量级高质量 BiSeI 单晶的实验方法^[10].

在此, 我们选取 BiSeI 为研究对象, 利用物理气相输运法制备出了高质量的单晶样品, 并利用 R-T 曲线、XRD、Raman 及 PL 光谱等测试手段系统研究了 BiSeI 低温下的电输运、能带、分子振动及结构性质. 通过 PL 光谱研究发现, BiSeI 在低温下出现激子发光现象, 表明其低温下带隙内激子能级的存在. 低温 Raman 及 XRD 均表明晶格对称性在 $10 \sim 300$ K 范围内没有发生明显的改变. 此外, 我们发现 BiSeI 在 $200 \sim 300$ K 内出现负热膨胀现象, 体膨胀系数达到 $\alpha_v = -4 \times 10^{-5}/\text{°C}$. 类比于 SbSI 和 SbSBr 中的负热膨胀机理, 我们将 BiSeI 中出现的负热膨胀行为归因于 410 K 发生的反铁电相变.

2 实验方法

2.1 样品制备

BiSeI 单晶样品采用物理气相输运法生长^[10], 其中 I_2 为自输运剂. 将 Bi 粉, Se 粉以及 I_2 颗粒按照 $n(Bi) : n(Se) : n(I) = 1 : 1 : 1.03$ (其中 I_2 过量 3%, 以防止由于 I_2 的挥发造成缺位) 的化学计量比进行配比, 原料总质量为 1 g. 将称量好的 Bi 粉和 Se 粉研磨 5~10 分钟后加入 I_2 颗粒, 置于石英管真空密封, 真空度为 1.0×10^{-1} Pa. 石英管尺寸为 15 cm(长度) \times 2 cm(直径). 然后将石英管放入水平双温区管式炉中加热, 设置低温端温度为 485 °C, 高温端温度为 500 °C, 在这个温度梯度上保温 15 天后缓慢降温至室温, 即可在低温端生长出针状的黑色单晶样品.

2.2 测试仪器及条件

利用安徽大学现代实验技术中心北京普析通用仪器有限责任公司(型号: XD-3)及强磁场科学中心日本理学公司(型号: Rigaku-TTR3)粉末 X 射线衍射仪分别进行常温及低温下的 X 射线衍射光谱(XRD)测试. 波长 $\lambda = 1.5406$ Å, 衍射角扫描范围为

10~80°, 温度范围为 20~300 K. 利用美国(型号: PE-2000CHN)元素分析仪对单晶 BiSeI 中 Bi、Se、I 元素的比例进行分析, 分别用了点扫描和面扫描的方式. 使用标准四引线法在综合物性测量系统(PPMS)上测量了单晶样品 50~300 K 的电阻, 电流取向沿 *b* 轴方向. 使用 Renishaw inflex 显微共焦拉曼仪测试了 BiSeI 单晶不同温度及偏振配置下的拉曼散射光谱及光致发光谱, 激光波长为 532 nm, 功率为 1% (0.25 mW), 温度范围为 10~300 K.

3 结果与讨论

3.1 样品表征

BiSeI 的晶格沿 *b* 轴呈一维链状结构, 如图 1(a) 所示. 图 1(b) 为 BiSeI 单晶研磨成粉末后测试的常温粉末 XRD 图谱. 我们利用 Rietica 拟合软件对所得图谱进行了细致的结构精修, 拟合得到的晶格常数分别为 $a=8.70 \text{ \AA}$, $b=4.22 \text{ \AA}$ 及 $c=10.57 \text{ \AA}$, 与之前文

献报道的结果相一致^[10]. 图 1(b)右上方插图为生长的 BiSeI 单晶光学照片, 蓝色标尺为 1 cm. 从图中可以看出, BiSeI 呈黑色带状结构, 单晶尺寸为 $1.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$. 图 1(c) 为 BiSeI 单晶的能量色散谱(EDS), 其元素化学比例分析结果为 1.01 : 0.99 : 1.00, 非常接近 1 : 1 : 1 的化学计量比. 右上角插图为解离干净的 BiSeI 单晶, 箭头指示方向为 *b* 轴, 呈现典型的一维晶格特性. 图 1(d) 为 BiSeI 单晶温度-电阻曲线, 电流方向沿 *b* 轴. 随温度降低, 电阻单调增加, 在 50 K 以下超出仪器量程(图中未显示), 表现出典型的半导体特性. 且为进一步确认能隙值, 我们进行了光致发光谱(PL)的测试, 如图 1(d) 插图所示. 从图中可以看出, 在 900 nm 附近出现一个明显的 PL 峰. 通过简单的能隙估算, 得到的能隙值 $E_g = 1.38 \text{ eV}$, 与之前文献报道的结果非常接近^[6, 10]. 综上所述, 以上测试结果均表明我们生长出了高质量的 BiSeI 单晶样品.

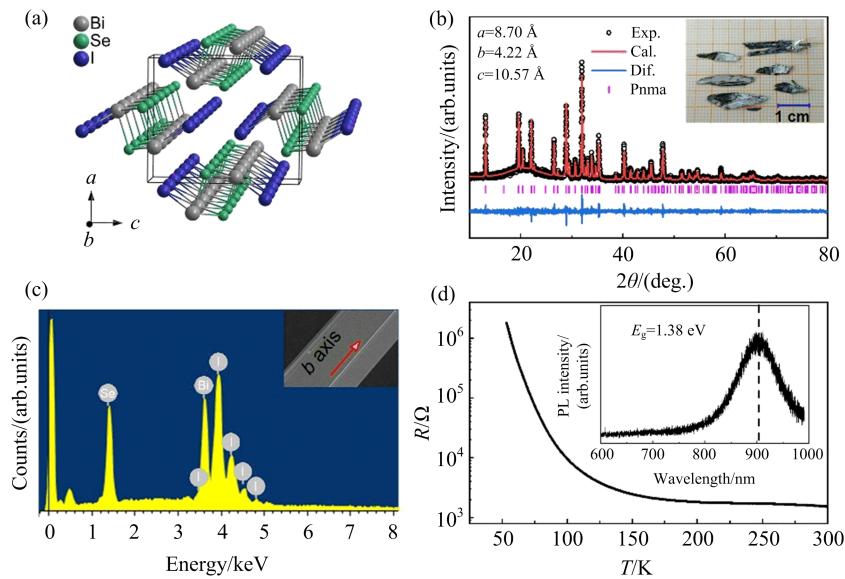


图 1 (a) BiSeI 晶格结构示意图;(b) BiSeI 常温多晶粉末 XRD 图谱, 右上方插图为 BiSeI 单晶照片;(c) BiSeI 单晶能量色散谱图;(d) BiSeI 单晶电阻曲线, 电流沿 *b* 轴方向. 右上方插图为常温光致发光谱

Fig. 1 (a) Crystal structure of BiSeI; (b) Room temperature powder XRD of BiSeI. The upper-right inset shows the optical image of BiSeI single crystal; (c) Energy dispersive spectra of $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ single crystal; (d) Temperature dependence of resistance of BiSeI single crystal. The current is along the *b* axis. Upper right inset shows the photoluminescence spectrum

3.2 低温 PL 光谱

为了进一步对 BiSeI 的光谱特性和能带结构进行研究, 我们测试了低温下的 PL 光谱, 测试温区为 6.5~300 K, 如图 2 所示. 随温度不断降低(300~90 K), 我们发现 900 nm 附近的 PL 峰逐渐向低波长

移动, 图中用红色虚线进行标记, 表明其能隙随温度降低逐渐变宽 [见图 2(a)]. 此外, PL 峰强也随温度降低逐渐变强, 这是由于低温下晶格对电子的散射程度逐渐减弱, 导致更多的电子吸收能量后从价带跃迁至导带. 除此之外, 我们发现当温度降低到 60

K时,一个新峰在原先PL峰的右侧开始出现。伴随新峰强度的不断增加,原先的PL峰逐渐减弱,并最终消失。图中绿色虚线标记新峰峰位的演化规律,即随温度降低向低波长单调移动[见图2(b)]。且进一步降低温度,新峰发生明显的劈裂,演化成一系列尖峰。这些新峰的出现表明BiSeI单晶在低温下的发光机制发生了明显的变化。一般来说,半导体中会存在由于库伦作用结合在一起的电子空穴对,即激

子。由于激子结合能一般较小(~ 0.01 eV),当温度升高时,激子会因热激发而发生分解,因此在低温下更容易观测到激子的存在^[22]。不同结合能的激子会在禁带中产生一系列激子能级,因而导致激子发光。介于此,我们将BiSeI低温下观测到的多个PL峰归因于激子能级导致的激子发光。图2(d)为估算的能隙随温度的演化规律。从图中可以看出,随温度降低,能隙值单调增加,呈现一个近似线性的函数关系。

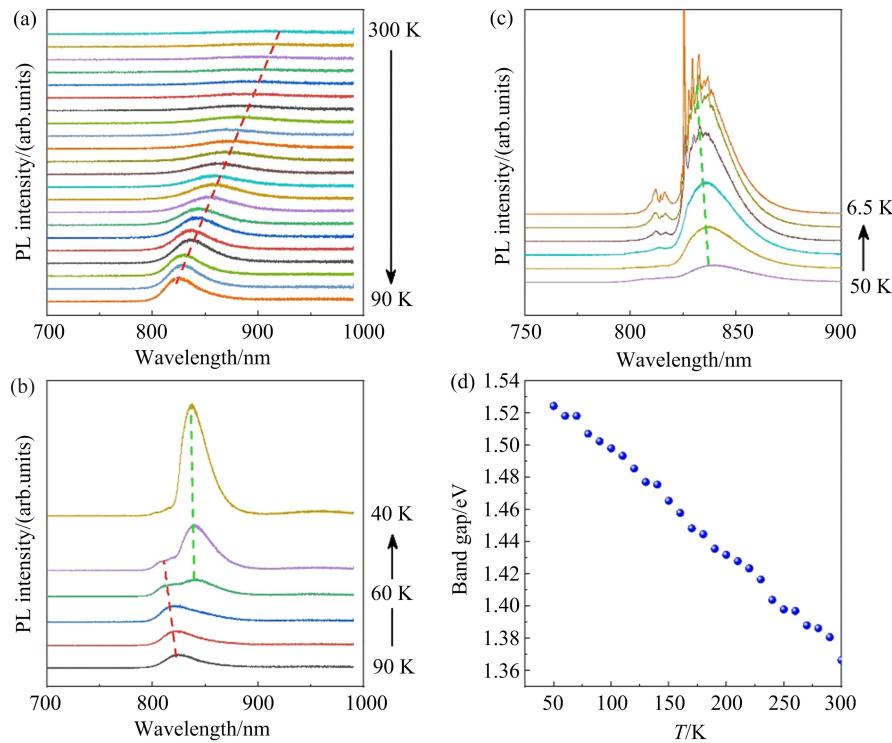


图2 (a)~(c) 低温光致发光谱,温度范围 6.5~300 K;(d) 能隙拟合结果随温度的演化规律

Fig. 2 (a)~(c) Photoluminescence spectra of BiSeI single crystal at low temperature;
(d) Extracted energy gap as a function of temperature

3.3 低温 Raman 光谱

Raman 散射光谱是探测晶格局域振动的有效手段,为了研究BiSeI单晶低温下的晶格振动信息,我们对其开展了常温及低温下的Raman光谱研究。图3(a)为偏振Raman测试几何配置示意图。其中, E_i 和 E_s 分别为入射光和散射光偏振方向。 θ 为入射光与样品主轴之间的夹角。在散射通道没有放置检偏器的前提下,我们分别测试了入射光 E_i 平行和垂直于 b 轴的常温Raman光谱,如图3(b)所示。从图中可以看出,BiSeI的Raman光谱具有明显的各向异性。为进一步确认各个Raman峰的振动模式,我们进行了更为细致的常温偏振Raman光谱测试,如

图3(c)所示。BiSeI的点群为 D_{2h} ,根据群论分析,其在 Γ 点的不可约表示分别为:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{acoustic}} &= B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \\ \Gamma_{\text{optic}} &= 6A_g \oplus 3B_{1g} \oplus 6B_{2g} \oplus 3B_{3g} \oplus \\ &\quad 3A_u \oplus 5B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 5B_{3u}\end{aligned}$$

其中, A_g 、 B_{1g} 、 B_{2g} 和 B_{3g} 为 Raman 激活模式。这些 Raman 振动模式的张量分别为:

$$\begin{aligned}A_g &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ B_{2g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}; B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix};\end{aligned}$$

我们在不同偏振几何配置下对 BiSeI 的常温拉曼光谱进行了测试,如图 3(c)所示. 其中 Z(XX)-Z 代表 $E_i//E_s, \theta=0^\circ$; Z(YY)-Z 代表 $E_i//E_s, \theta=90^\circ$; Z(XY)-Z 代表 $E_i \perp E_s, \theta=0^\circ$; Z(YX)-Z 代表 $E_i \perp E_s, \theta=90^\circ$. 通过群论分析得出, BiSeI 在 Z(XX)-Z 及 Z(YY)-Z 配置下只能观测到 A_g 模式, 在 Z(XY)-Z 及 Z(YX)-Z 配置下只能观测到 B_{1g} 模式.

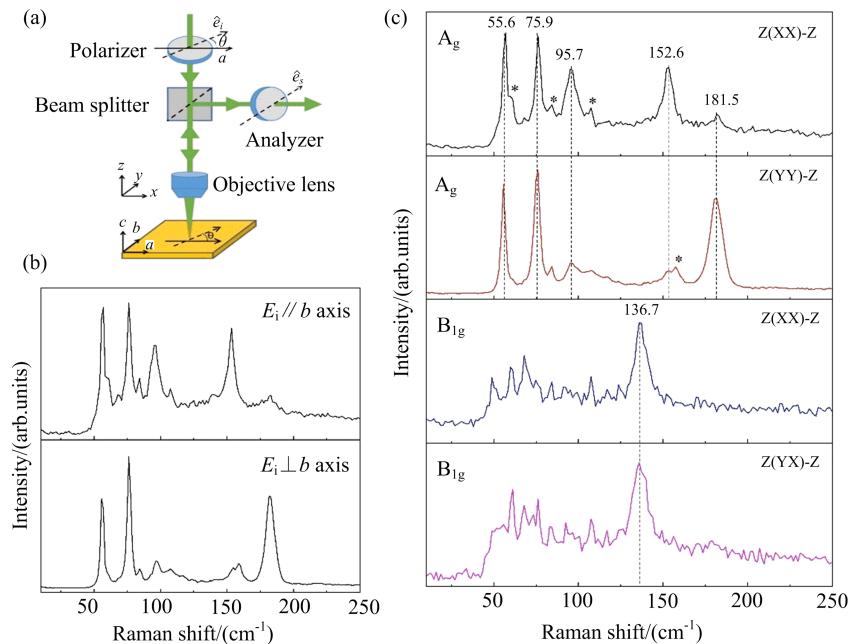


图 3 常温不同偏振配置下 BiSeI 单晶拉曼光谱.(a) 偏振拉曼实验示意图;(b) 入射线性偏振光平行于 b 轴或垂直于 b 轴配置下的拉曼光谱;(c) Z(XX)-Z,Z(YY)-Z,Z(XY)-Z,Z(YX)-Z 配置下的拉曼光谱

Fig. 3 Room temperature Raman spectra of BiSeI single crystal under different polarized configurations. (a) Illustration of polarized configurations; (b) Raman spectra with $E_i//b$ and $E_i\perp b$; (c) Raman spectra with Z(XX)-Z, Z(YY)-Z, Z(XY)-Z and Z(YX)-Z

图 4 为 $E_i//b$ 轴及 $E_i \perp b$ 轴配置下的变温 Raman 光谱. 随温度降低,所有 Raman 振动模式向高波数单调移动,且峰强逐渐增加. 此外,我们发现在低温下有新峰的出现. 图 4(a)中,在 $E_i//b$ 轴配置下,随温度降低至 130 K, 140 cm^{-1} 附近逐渐出现一个新峰;图 4(b)中,在 $E_i \perp b$ 轴配置下,随温度降低至 130 K, $110.1, 138.6, 188.2 \text{ cm}^{-1}$ 附近逐渐出现三个新峰. 为更好的理解这些新峰的来源,我们对峰位随温度的演化进行了统计,如图 5 所示. 从图中可以发现,最低温(10 K)下共发现 9 个峰,其中 6 个峰在室温(300 K)下即可明显观测到,分别对应于 5 个 A_g 模式和 1 个双声子/缺陷峰. 另外 3 个峰均在 130 K 附近出现. 根据室温下的极化拉曼实验, 140 cm^{-1} 附近的新峰应该对应于 B_{1g} 模式,而另外两个

因此,我们认为 55.6, 75.9, 95.7, 152.6 及 181.5 cm^{-1} 的峰对应于 A_g 振动模式, 136.7 cm^{-1} 的峰对应于 B_{1g} 振动模式,图中用竖直虚线表示. 此外,我们注意到 60.1, 83.8, 107.2 及 157.8 cm^{-1} 的峰并不属于 A_g 振动模式,可能是样品表面缺陷或者是双声子模式^[23,24],图中用星号标识.

新峰我们将其标记为 N. 因此,这两个新峰的出现是否与晶格对称性的变化相关值得进一步研究.

3.4 低温 XRD

为了验证 BiSeI 低温下的晶格结构是否发生变化,我们进一步开展了 BiSeI 粉末变温 XRD 测试,变温区间为 20~300 K,如图 6 所示. 室温下,XRD 图谱可以很好的用 Pnma(No. 62)空间群进行结构拟合,表明我们实验测试的 BiSeI 多晶粉末是纯相且没有额外的杂质. 在整个测量温区范围内,我们并未观测到新衍射峰的出现,表明 BiSeI 的晶格对称性并没有发生变化. 因此,上述变温 Raman 中在 130 K 附近观测到的新峰并不归因于结构相变. 这些 Raman 新峰可能在低温下就已经存在,只是随温度升高强度逐渐降低,最终因信号太弱而无法追踪.

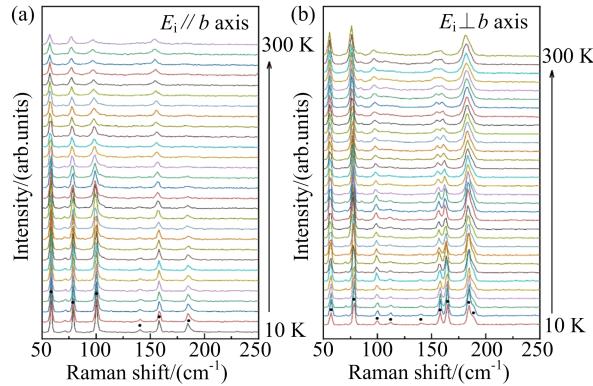


图4 BiSeI 单晶低温拉曼光谱图, 温度范围为 10~300 K. (a) 入射线性偏振光平行于 b 轴;(b) 入射线性偏振光垂直于 b 轴

Fig. 4 Raman spectra of BiSeI single crystal at temperature range of 10~300 K. (a) The polarization of incident laser is parallel to the b axis; (b) The polarization of incident laser is vertical to the b axis

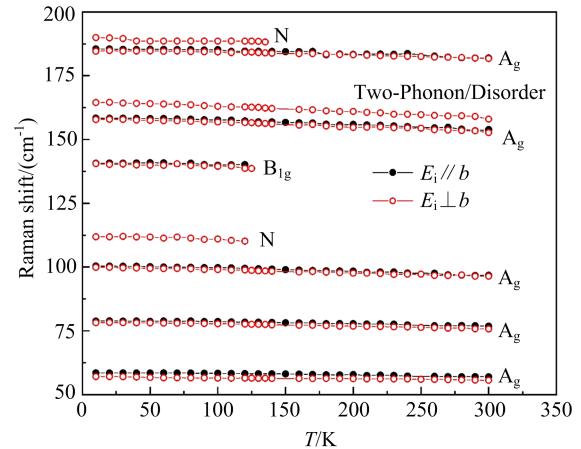


图5 拉曼振动模式峰位随温度演化规律

Fig. 5 Raman peak positions as a function of temperature

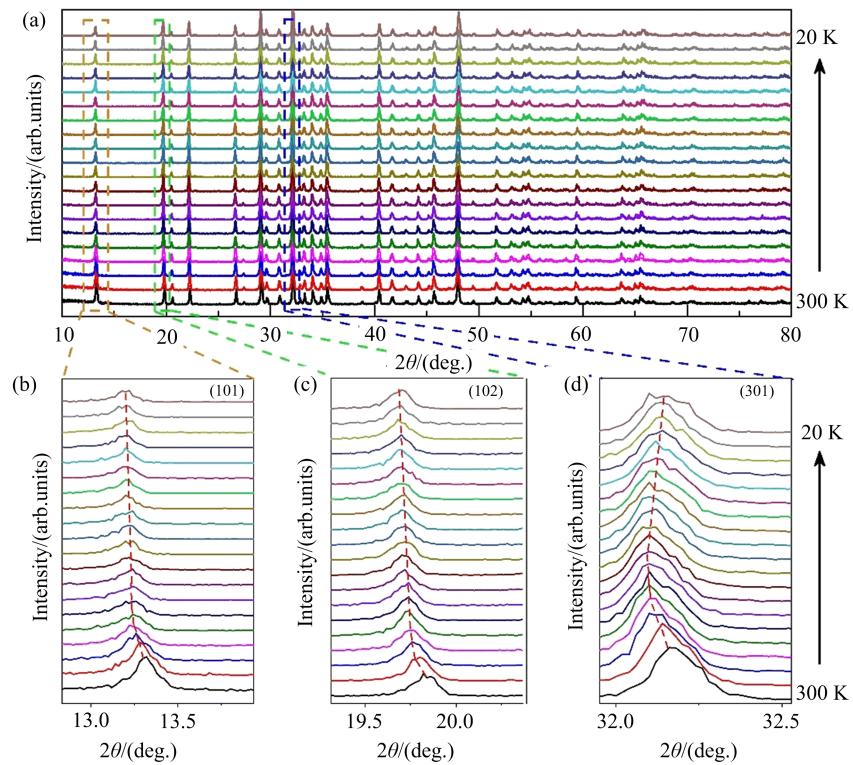


图6 (a) BiSeI 多晶粉末变温 XRD 图谱;(b)~(d) (101)、(102) 及 (301) 衍射峰随温度演化规律

Fig. 6 (a) Powder XRD spectra of BiSeI at a temperature range of 20~300 K;

(b)~(d) Peak position of (101), (102) and (301) as a function of temperature

为弄清这一问题,未来对 BiSeI 的 Raman 模式进行进一步的理论计算是非常有必要的. 然而, 随温度降低, 我们发现几乎所有的 Bragg 衍射峰均向低角度

移动. 为了更直观的观测这一现象, 我们选取了几个强度较强的衍射峰(101)、(102)及(301)进行单独的展示, 如图 6(b~d)所示. 从图中可以发现, 开始降

温时,这三个衍射峰均向低角度进行移动,表明晶格发生反常的负热膨胀行为。当温度到200 K左右时,(101)和(102)峰几乎不随温度变化而响应,而(301)峰则恢复正常热膨胀现象。我们对其晶格常数进行了拟合提取,结果如图7所示。随温度降低,晶格常数 a , b , c 均单调增加,表现明显的负热膨胀现象。当温度降低至200 K以下时,晶格常数逐渐恢复

正常的热膨胀行为。在200~300 K的100 K温度内,体积膨胀率达到~0.4%,热膨胀系数为 $\alpha_v = -4 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 。相比于一些典型的负热膨胀材料,如:PbTiO₃-BiFeO₃($\alpha_v = -3.92 \times 10^{-5} / ^\circ C$)^[25],ZrW₂O₈($\alpha_v = -2.67 \times 10^{-5} / ^\circ C$)^[26]等,BiSeI的负热膨胀性更强。

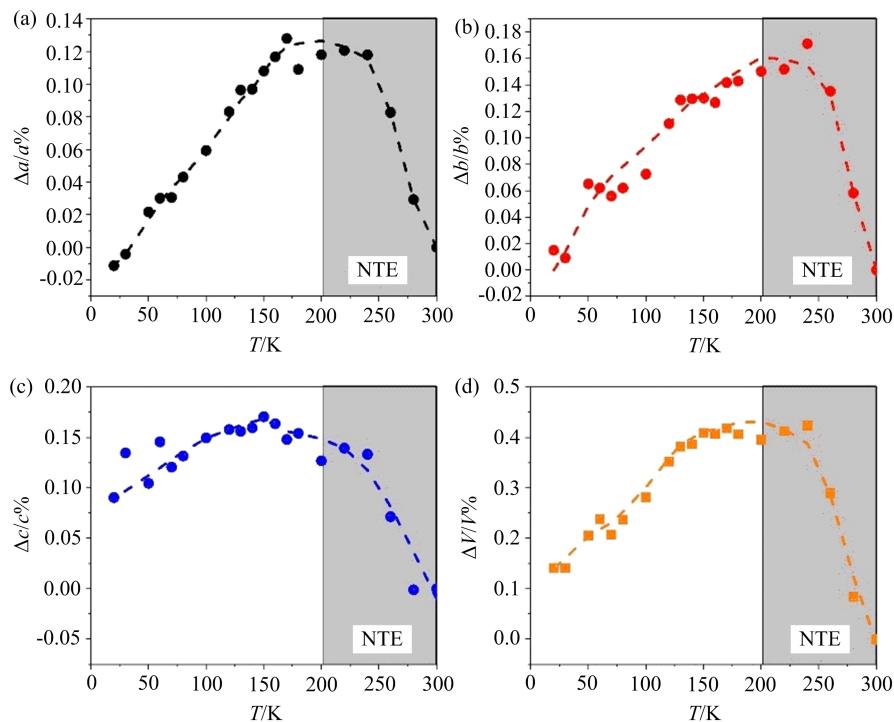


图7 晶格常数及体积随温度演化规律

Fig. 7 Lattice parameters (a , b and c) and volume (V) as a function of temperature

一般来说,负热膨胀的机制主要有以下几种:

1. 原子热振动;2. 磁性转变;3. 铁电自发极化;4. 电子作用;5. 界面与纳米尺寸效应等^[27]。对于A^VB^{VII}C^{VII}(A=Sb, Bi; B=S, Se, Te; C=Cl, Br, I)体系,前人有研究表明铁电体SbSI($T_c=293$ K)及SbSBr($T_c=22.8$ K)在其铁电相变点 T_c 附近均发生了由铁电自发极化导致的负热膨胀行为^[17, 18],主要源于Sb 5s-S 3p杂化引起的Sb-S键异常^[17]。与此类似,BiSeI同属于A^VB^{VII}C^{VII}家族的一员,且前期对BiSeI的研究表明,其在410 K附近出现介电信号的异常^[17],归因于反铁电相变^[11]。因此,类比于SbSI,我们将BiSeI变温XRD中200~300 K观测到的反常负热膨胀行为归因于410 K发生的反铁电相变。

4 结 论

本文利用物理气相输运法制备了高质量的
• 0188 •

BiSeI单晶样品,并利用低温Raman、PL、R-T及XRD测试手段对其低温下的电输运、晶格振动及结构性质进行了系统的研究。研究结果表明BiSeI为典型的准一维链状半导体材料,能隙值 $E_g = 1.38$ eV。随温度降低,PL光谱测试发现其在低温下出现激子发光现象,表明其带隙内出现激子能级。低温Raman和XRD结果表明BiSeI的结构在低温下保持稳定,无对称性的变化。然而,其晶格在200~300 K范围内出现反常的负热膨胀现象,膨胀系数 $\alpha_v = -4 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 。类比于同体系的SbSI及SbSBr,BiSeI的负热膨胀行为可能归因于其在410 K附近发生的反铁电相变。且由于BiSeI链间弱的相互作用,容易进行减薄和解离,使其在未来零膨胀器件设计上有着潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, W. Ruppel, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 2036
- [2] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, *Appl. Phys. Lett.*, **4** (1964), 61
- [3] Y. Sasaki, *J. Appl. Phys.*, **4**(1965), 614
- [4] T. Rosenthal, M. Döblinger, P. Wagatha, C. Gold, E. W. Scheidt, W. Scherer, O. Oeckler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **637**(2011), 2239
- [5] S. Z. M. Murtaza, P. Vaqueiro, *J. Solid. State. Chem.*, **291**(2020), 121625
- [6] X. Yan, W. L. Zhen, H. J. Hu, L. Pi, C. J. Zhang, W. K. Zhu, *Chin. Phys. Lett.*, **38**(2021), 068103
- [7] H. Sun, G. Yang, J. Chen, C. Kirk, N. Robertson, *J. Mater.*, **8**(2020), 13253
- [8] M. K. Teng, M. Balkanski, M. Massot, M. K. Ziolkiewicz, *Phys. Status. Solidi. B.*, **62**(1974), 173
- [9] J. Lee, B. K. Min, I. Cho, Y. K. Sohn, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**(2013), 773
- [10] B. Xiao, M. Q. Zhu, L. L. Ji, B. B. Zhang, J. P. Dong, J. Y. Yu, Q. H. Sun, W. Q. Jie, Y. D. Xu, *J. Cryst. Growth.*, **517**(2019), 7
- [11] A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, *Solid. State. Commun.*, **147**(2008), 88
- [12] R. Nitsche, H. Roetschi, P. Wild, *Appl. Phys. Lett.*, **4** (1964), 210
- [13] M. Teng, J. Vittori, M. Massot, S. Ziolkiewicz, A. Polian, *Phys. Rev. B.*, **39**(1989), 7585
- [14] A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Sereika, R. Žaltauskas, D. Balnionis, A. Reza, *Phys. Status. Solidi. B.*, **246**(2009), 1702
- [15] R. Ganesh, D. Arivuoli, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth.*, **128**(1993), 1081
- [16] A. Audzijonis, R. Žaltauskas, R. Sereika, V. Lapeika, L. Žigas, *Phase. Transit.*, **90**(2016), 312
- [17] 戎阳春,若干铁电体的负热膨胀机理及调控研究[D],北京科技大学,2017, 76
- [18] T. Inushima, *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**(1999), 587
- [19] J. Horak, I. D. Turjanica, K. Nejezchleb, *Cryst. Res. Technol.*, **3**(1968), 231
- [20] I. Turyanitsa, M. Zayachkovskij, N. Zayachkovskaya, I. Kozmanko, *Neorg. Mater.*, **10**(1974), 1884
- [21] L. Y. Zhu, X. W. Zheng, X. Yin, X. Liu, Y. Jia, Y. Xie, *Chem. Lett.*, **32**(2003), 350
- [22] 陆栋,蒋平,徐志中,固体物理学[M],(2版)2012, 278
- [23] R. A. Groom, A. Jacobs, M. Cepeda, R. Drummond, S. E. Lattner, *Inorg. Chem.*, **56**(2017), 12362
- [24] R. Sereika, R. Žaltauskas, S. Bandaru, F. Liu, A. erškus, *J. Phys. Chem. Solids.*, **154**(2021), 110031
- [25] J. Chen, X. Xing, G. Liu, J. Li, Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(2006), 101914
- [26] X. H. Yan, B. Y. Li, *J. Chinese. Ceram. Soc.*, **37** (2009), 653
- [27] 施耐克,新型框架结构负热膨胀化合物合成及机理研究[D],北京科技大学,2021,6