

УДК 537.226.4

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $TlInS_2<Ge>$

О.А. САМЕДОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г.Джавида 31а*

Показано, что $TlInS_2$, легированный 0,1ат.% Ge проявляет все характерные особенности релаксорного сегнетоэлектрика. Установлена температурная область существования устойчивого релаксорного (нанодоменного) состояния и температура фазового перехода в сегнетоэлектрическое (макродоменное) состояние, сопровождаемое аномалиями, поляризационных и пьроэлектрических свойств.

Диэлектрические свойства кристаллов $TlInS_2$ могут существенно изменяться без изменения химического состава [1]. Особенно чувствительна температурная область существования несоизмеримой фазы, связанная, по всей видимости, с перестройкой модулированной сверхструктуры, вызванной перераспределением состава в процессе роста (как известно $TlInS_2$ относится к классу бертоллидов). Однако эта особенность не приводит к размытию температур фазовых переходов, а зависимость $\epsilon^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейса с постоянной $\approx 10^{-3}$ начиная с субмиллиметровых областей спектра вплоть до измерений $\epsilon(T)$ в области кГц [2,3]. Нейтронодифракционными исследованиями установлено, что соединение $TlInS_2$ испытывает фазовый переход с учетверением периода элементарной трансляции, которой предшествует температурная область существования несоизмеримой фазы[4].

Температурная область, где наблюдается неустойчивость кристаллической решетки $TlInS_2$, весьма чувствительна к катионным примесям, имеющим различные ионные радиусы и координационные числа. Причем для одних примесей наблюдается повышение температур фазовых переходов, в то время как для других примесей наблюдается их понижение. Представляет интерес, исследование природы этих процессов в кристаллах $TlInS_2$. Примеси Ge могут образовывать глубокие центры сильной локализации, способные к сильному взаимодействию с высокополяризуемой кристаллической решеткой $TlInS_2$.

В данной работе представлены результаты исследований диэлектрических и пьроэлектрических свойств кристаллов $TlInS_2$, легированных 0,1 мол % Ge.

Монокристаллы $TlInS_2<Ge>$ были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера. Анизотропию диэлектрических свойств в плоскости слоя не наблюдали. Измерения проводились от граней, вырезанных перпендикулярно полярной оси, грани шлифовались, полировались и покрывались серебряной пастой. Диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ мерились при помощи моста переменного тока E7-8 на частоте 1кГц и E7-12 на частоте 1мГц в интервале температур 120-250К. Скорость температурного сканирования составляла 0,1К/мин. Пьроэффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

На Рис.1. представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ кристалла $TlInS_2$ (кривые 1,2) и $TlInS_2<Ge>$ (кривые 3,4,5), снятые в режимах охлаждения (1,3,5) и нагрева (2,4). Частота измерительного поля для кривых 1,2,3,4 составляла 1кГц, кривая 5 отражает результаты измерения

$\varepsilon(T)$ кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ на частоте 1МГц. Как видно из Рис.1., для кристаллов TlInS_2 (кривые 1,2), наблюдается известная последовательность фазовых переходов при 216К переход из параэлектрической в несоизмеримую фазу [3]. Два перехода при 204К и 200К, природа которых широко обсуждается в [5], по всей видимости, связаны с перестройкой модулированной структуры. И, наконец, окончательный переход в полярную фазу при 196К.

В интервале температур $T-T_1(216)\leq 50^\circ$ зависимость $\varepsilon(T)$ описывается законом Кюри-Вейсса с константой Кюри $C^+=5.3\cdot 10^3\text{K}$. Аномалия при 196К проявляется при охлаждении кристалла, все пики явно выражены без характерных признаков размытия (Рис.1.). Как видно из рисунка, диэлектрический гистерезис для TlInS_2 наблюдается только в области температуры 196К (кривые 1,2). Наблюдаемые температуры фазовых переходов, найденные из максимумов кривые $\varepsilon(T)$ в режиме охлаждения следующие: $T_{C1}=196\text{K}$, $T_{C2}=200\text{K}$, $T_{C3}=204\text{K}$ и $T_i=216\text{K}$.

Характер диэлектрической проницаемости, для кристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{Ge})_x$, где $x=0,001$, существенно отличен. А именно, зависимость $\varepsilon(T)$ сильно размывается, наблюдается смещение фазовых переходов в область низких температур для $T_{m1}\approx 40\text{K}$ при охлаждении и $\approx 27\text{K}$ при нагревании (T_m – температура максимума кривой $\varepsilon(T)$), расширяется область существования несоизмеримой фазы с сохранением двух аномалий при $T_{m1}^{\text{охл}}=166\text{K}$ и $T_{m2}^{\text{охл}}=203\text{K}$ в режиме охлаждения. При нагревании образцов наблюдаются гистерезисные явления, и соответствующие температуры оказываются равными: $T_{m1}^{\text{нагр}}=173\text{K}$ ($\Delta T_{m1}=7\text{K}$) и $T_{m2}^{\text{нагр}}=205\text{K}$ ($\Delta T_{m2}=2\text{K}$). Возникает естественный вопрос о причине столь радикальной перестройки зависимости $\varepsilon(T)$ при введении 0,1мол.% Ge.

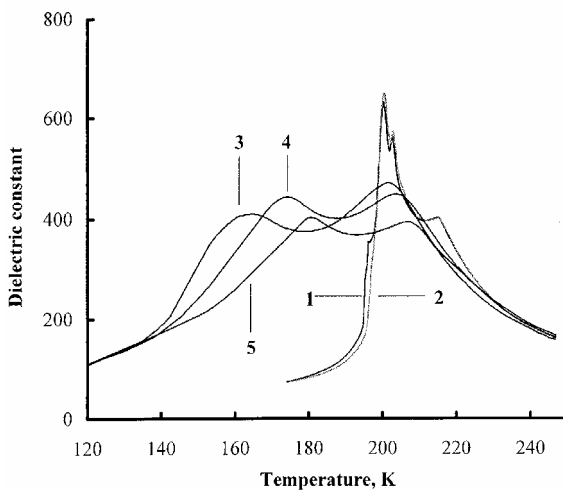


Рис.1.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости соединения $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$. Кривые 1,2 зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла TlInS_2 (1-охлаждение, 2-нагрев). Кривые 3-5 зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ (3,5-охлаждение, 4-нагрев). Частота измерительного поля для кривых 1-4 - 1кГц, для кривой 5 - 1МГц.

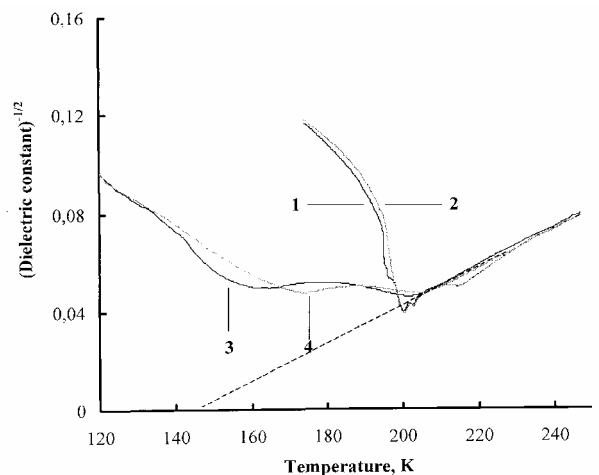


Рис.2.

Температурная зависимость $\varepsilon^{-1/2}$ для соединения $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$. Кривые 1, 2 – зависимости для TlInS_2 (1-охлаждение, 2-нагрев). Кривые 3, 4 – зависимости для $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ (3-охлаждение, 4-нагрев).

Как известно, флуктуация состава является основной причиной размытия температур фазовых переходов [6, 7]. Однако не всякое увеличение концентрации дефектов может быть причиной размытия, согласно [8] этой причиной являются

дефекты, обладающие дипольными моментами, создающие электрические поля (и его градиент) в прилегающих областях кристалла. Кроме того, поскольку TlInS_2 является полупроводником то введение четырехвалентной примеси Ge (Ge-четырёхвалентен и имеет координационное число 4, такое же, как и In в тетраэдре InS_4) создаст уровень прилипания, термозаполнение которого может существенно повлиять на сегнетоэлектрическое состояние кристалла. Другими словами примесь создает соответствующие центры локализации носителей, которые могут создать локальные электрические поля, стимулирующие возникновение индуцированной поляризации вблизи фазового перехода [8-10]. Важной особенностью сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами является то, что диэлектрическая поляризация выше температуры T_m меняется не по закону Кюри-Вейса $(\epsilon')^{-1} = C^{-1}(T-T_0)$, а по закону $(\epsilon')^{-1} = A + B(T-T_0)^2$.

На Рис.2 приводится зависимость $\epsilon^{-1/2}(T)$ для кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$, со стороны высокотемпературной фазы она пересекает температурную ось при 142К, при этой же температуре наблюдается особенность в температурной зависимости пирокоэффициента $\gamma(T)$ (Рис.3) и в зависимости $\epsilon(T)$ которые не видны в нелегированных кристаллах TlInS_2 (Рис.1).

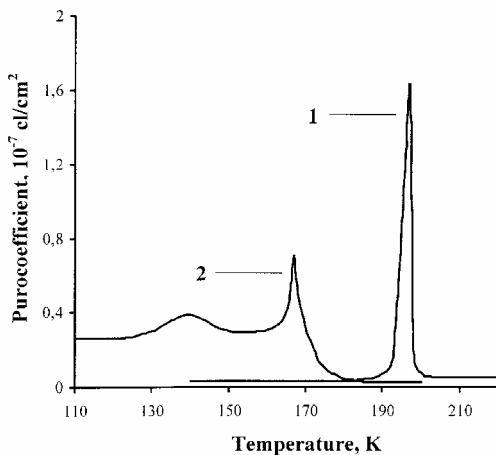


Рис.3.

Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента $\gamma(T)$. Кривая 1—для соединения TlInS_2 . Кривая 2-для соединения $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$.

Исследование частотной дисперсии проводилось на двух частотах f измерительного поля – 1кГц и 1мГц. С ростом частоты f для кристалла TlInS_2 не наблюдалось смещения максимумов T_m кривой $\epsilon(T)$, в то время как для кристаллов $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ смещения размытых максимумов $\epsilon(T)$ составляло $\Delta T_v = 3,4\text{K}$ и $\Delta T_m = 5,5\text{K}$ (Рис.1 кривые 3,5).

На Рис.3 приводится температурная зависимость пироэлектрического коэффициента $\gamma(T)$ для чистого кристалла TlInS_2 (кривая 1) и для легированного Ge (кривая 2). Измерения проводились в квазистатическом режиме, пироэлектрический коэффициент γ вычислялся из соотношения $\gamma = J/A_0 \cdot dT/dt$, J – пироэлектрический ток, A_0 – площадь электродов, dT/dt – скорость нагрева. Измерения проводились на образцах, предварительно заполяризованных во внешнем электрическом поле. Как видно из рисунка для чистого кристалла TlInS_2 при 194К наблюдается один пик на кривой $\gamma(T)$ с максимальным значением пироэлектрического коэффициента $1,4 \cdot 10^{-7}$ Кл/К·см². Для легированных Ge образцов TlInS_2 проявляются две аномалии на кривой $\gamma(T)$ при $T_m = 140\text{K}$ и при $T_0 = 167\text{K}$.

Анализ кривых, приведенных на Рис.1-3, позволяет утверждать, что соединение $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ проявляет все особенности, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков. А именно, легирование TlInS_2 катионами Ge^{4+} - приводит к размытию температур фазовых переходов, наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, температурная зависимость диэлектрической проницаемости со стороны высокотемпературной фазы описывается не законом Кюри-Вейса, а по закону $(\epsilon')^{-1} = A + B(T-T_0)^2$.

Размытие фазовых переходов и особенности сегнетоэлектрических свойств в соединении $TlInS_2<Ge>$ безусловно связаны со структурным разупорядочением, которое приводит к появлению локальных искажений симметрии и внутренних электрических полей в широком интервале температур. Несмотря на то, что исследование фазовых переходов в $TlInS_2$ длится довольно давно, удовлетворительного понимания физических механизмов происходящих в них процессов и однозначной интерпретации наблюдаемых явлений до сих пор нет. На наш взгляд это может быть связано с тем, что при исследовании фазовых переходов в соединении $TlInS_2$ не достаточно внимания уделялось его полупроводниковым свойствам, в особенности это относится к кристаллам, легированным катионными примесями. Эти примеси могут образовывать уровни прилипания (ловушки) у дна зоны проводимости. При этом следует учитывать процессы локализации носителей заряда на локальных центрах и их влияние на фазовые переходы. Этот вопрос подробно рассматривался Маминым в работах [10-12], где было показано, что термозаполнение ловушек может привести к сложной последовательности фазовых переходов и возникновению неустойчивого, пограничного состояния между фазами (несоразмерная - соразмерная).

Согласно [10] эта особенность является характерной для релаксоров. Она связана с тем, что характерная частота колебаний индуцированной поляризации будет определяться характерными временами релаксации не только решеточной подсистемы (как это имеет место в обычных сегнетоэлектриках), но и временами релаксации электронной подсистемы. Естественно характерные времена изменения параметра порядка η и концентрации электронов в ловушках m сильно разнятся ($\tau_\eta/\tau_m \ll 1$). Это позволило автору работы [10] исследовать данную проблему методом разделения быстрых и медленных процессов. В результате было установлено, что эффективная температура фазового перехода T_{cm} , в следствии термозаполнения уровней прилипания, будет смещена ниже по температурной шкале. При температуре T_{cm} произойдет фазовый переход в состояние со спонтанной поляризацией.

Таким образом, легирование кристаллов $TlInS_2$ германием приводит к появлению температурной области, в которой кристалл проявляет все особенности характерные для релаксоров. При температуре 140К происходит фазовый переход из релаксорного (микродоменного) состояния в макродоменное (сегнетоэлектрическое), этому переходу соответствует скачок в температурной зависимости $\gamma(T)$ и $\epsilon(T)$.

1. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, А.И.Наджафов, И.И.Асланов, Н.А.Эюбова, *Известия НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и астрономия*, **XXII** №2 (2002) 31.
2. A.A.Volkov, Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, K.R.Allakhverdiev and R.M.Sardarly, (*Soviet*) *Phys.Solid.State*, **25** (1983) 2061.
3. R.A.Aliev, K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, N.R.Ivanov, R.M.Sardarly, (*Soviet*) *Phys.Solid.State*, **26** (1984) 775.
4. С.Б.Вахрушев, В.В.Жданова, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.А.Алиев, Р.М.Сардарлы, *Письма в ЖЭТФ*, **39** в.6 (1984) 245.
5. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, И.Ш.Садыхов, *Известия НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и астрономия*, **XXII** №5 (2002) 28.

6. Р.А.Сулейманов, М.Ю.Сеидов, Ф.И.Салаев, Р.А.Микаилов, *ФТТ*, **35** (1993)348.
7. М.Д. Глинчук, Е.А.Елисеев, В.А.Стефанович, Б.Хильгер. *ФТТ* **43** (2001)1247.
8. L.Benguigai, K.Bethe., *J.Appl.Phys.*, **47** (1976) 2728.
9. Р.Ф.Мамин, *ФТТ*, **33** (1991) 2609.
10. Р.Ф.Мамин, *Письма в ЖЭТФ*, **58** (1993) 534.
11. Р.Ф.Мамин, *ФТТ*, **43** (2001) 1262.

TlInS₂<Ge> BİRLƏŞMƏSİNİN SEQNETOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

O.A.SƏMƏDOV

Göstərilmişdir ki, 0,1at.%Ge aşkarlanmış TlInS₂ kristalı relaksor seqnetoelektriklər üçün xarakterik olan bütün xüsusiyyətlər malik olur. Dayanıqlı relaksor nanodomen halının varlıq temperatur intervalı və seqnetoelektrik (makrodomen) halına keçid temperaturu piroelektrik xassəsində alınan anomaliya görə müəyyən edilmişdir.

FERROELECTRIC PROPERTIES OF TlInS₂<Ge>

O.A.SAMEDOV

It was shown that TlInS₂ doped 0,1at.% Ge displays all idiosyncrasies of relaxor ferroelectric. The temperature range of a steady relaxor (nanodomain) state and temperature of phase transition in a ferroelectric (makrodomain) state attended by anomalies of polarization and pyroelectric properties was defined.

Редактор: А.Халилова