

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $TiInS_2$ ,  
ЛЕГИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

**Р.М.САРДАРЛЫ, О.А.САМЕДОВ, И.Ш.САДЫХОВ, А.И.НАДЖАФОВ**

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана  
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида 31а*

Изучены диэлектрические, поляризационные и пирозлектрические свойства кристаллов  $TiInS_2$ , легированных 0,1 мол.% Cr и Mn. Показано, что эти материалы могут быть отнесены к классу релаксорных сегнетоэлектриков. Установлена температурная область существования устойчивого релаксорного (нанодоменного) состояния и температура перехода в сегнетоэлектрическое (макродоменное) состояние, сопровождаемое аномалией в температурной зависимости пиротока.

В последние годы интенсивно исследуются сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, называемые также релаксорами. Характерными особенностями этого класса соединений являются: сильное размытие максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ ; сдвиг максимума  $\epsilon(T)$  в сторону высоких температур с увеличением частоты измерительного поля; наличие узкой вытянутой петли сегнетоэлектрического гистерезиса в ограниченной температурной области; наличие скачка в температурной зависимости пиротока, указывающего на температуру перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое; подчинение зависимости  $\epsilon^{-1}(T)$  выше  $T_m$  (температура максимума  $\epsilon(T)$ ) не закону Кюри-Вейса, а закону  $(\epsilon)^{-1/2} = A + B(T - T_0)$ ; частотная дисперсия температуры максимума  $\epsilon(T)$ , описываемая соотношением Фогеля-Фулчера [1-8,11]. Наиболее известными соединениями, в которых обнаружены вышеперечисленные особенности, и которые отнесены к классу релаксоров, являются  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN),  $Pb_{1-y}La_y(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PLZT) и другие сегнетоэлектрики, широко применяемые в технике [1-9]. Соединения, которые можно отнести к классу релаксоров по характерным признакам, перечисленным выше, представляют собой неупорядоченные системы. Однако анализ соединений этого класса показывает, что релаксорные характеристики проявляют только те системы, в которых существенной является не просто структурная неупорядоченность, а неупорядоченность в распределении зарядов.

Несмотря на то, что релаксоры исследуются довольно давно, нет однозначной теории, объясняющей наблюдаемые особенности. Известно несколько подходов, описывающих механизм релаксорного поведения. Первый – это подход, связанный с разбиением системы на нанодомены в результате действия случайных полей [10]. Второй подход рассматривает релаксоры как объекты со стекольным поведением по аналогии со спиновыми стеклами в ферромагнитных материалах [8,9,23,24]. И, наконец, третий подход основан на учете локализованных зарядов, которые создают локальные электрические поля, что стимулирует возникновение индуцированной поляризации вблизи фазового перехода [4, 5]. Третий подход предполагает также, что сегнетоэлектрическому переходу предшествует несоизмеримая фаза. Согласно [12] именно в области первородного фазового перехода несоизмеримая-соизмеримая фаза вследствие температурного изменения заселенности ловушек возникает сложная последовательность фазовых переходов, приводящая к особенностям в поведении релаксоров.

Постоянный интерес к релаксорам обусловлен перспективой их использования в качестве системы для накопления информации, индуцированной светом. Кроме того, поскольку вкрапленные домены имеют наноразмеры,

релаксоры являются модельными объектами для использования в интенсивно развивающейся области нанотехнологии.

Соединение  $TlInS_2$  является объектом интенсивных исследований, как слоистое полупроводниковое соединение, обладающее высокой фото- и рентген чувствительностью [13-15]. В работах [14, 15] показана способность кристаллов этого класса к интеркаляции и исследованы эффекты электрической памяти.

С другой стороны,  $TlInS_2$  является соединением, в котором обнаружена температурная неустойчивость кристаллической решетки, приводящая к сегнетоэлектрическому упорядочению [16-20]. В настоящее время однозначно установлено, что  $TlInS_2$  стехиометрического состава является несобственным сегнетоэлектриком с промежуточной несоразмерной фазой, то есть в нем с понижением температуры реализуется следующая последовательность ФП: при 216К происходит переход из исходной парафазы (симметрия  $C_{2h}^6$ ) в несоизмеримую фазу ( $k_1=\delta$ ;  $\delta$ ; 0,25); ниже  $\sim 200$ К происходит переход в полярную сегнетоэлектрическую фазу.

Для нелегированных кристаллов  $TlInS_2$  ниже 196К появляются петли диэлектрического гистерезиса, величина которых достигает  $1,8 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup>. Это указывает на то, что ФП в нелегированных образцах  $TlInS_2$  имеет диффузный характер [6], что связано, по всей видимости, с тем обстоятельством, что эти кристаллы имеют особенность перераспределять состав в процессе роста [16] (бердоллиды). Однако, это перераспределение не выводит систему из области гомогенности, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  не размывается. Зависимости  $\epsilon(T)$  и  $P_S(T)$  для образцов кристаллов  $TlInS_2$ , соответствующих сингулярной точке диаграммы состояний, имеют типичный вид несобственного сегнетоэлектрического ФП [6]. Как нами было показано в [17], введение 0,1 мол.% Cr и Mn в  $TlInS_2$  приводит к размытию максимумов кривой зависимости  $\epsilon(T)$ .

В настоящей работе проводятся результаты исследований зависимостей  $\epsilon(T)$ ,  $P_S(T)$  и температурной зависимости пирокоэффициента  $\gamma(T)$  для  $TlInS_2$ , легированного 0,1 мол.% Cr и Mn.

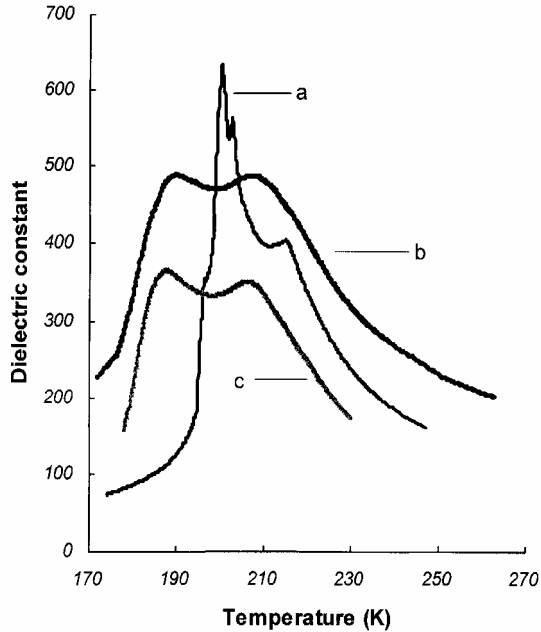
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$  выращивались из расплава методом направленной кристаллизации. Анизотропия диэлектрических свойств в плоскости слоя не наблюдалась. Измерения проводились от граней, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Грани шлифовались, полировались и покрывались серебряной пастой. Диэлектрическая проницаемость измерялась при помощи мостов переменного тока E7-8, E7-12, P5058 и Tesla BM560 на частотах 1кГц, 1мГц, 10 кГц и 100 кГц соответственно в интервале температур 150-250К. Скорость температурного сканирования составляла 0,1 К/мин. Петли диэлектрического гистерезиса изучались на частоте 50 Гц по модифицированной схеме Сойера-Тауера. Пироэффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

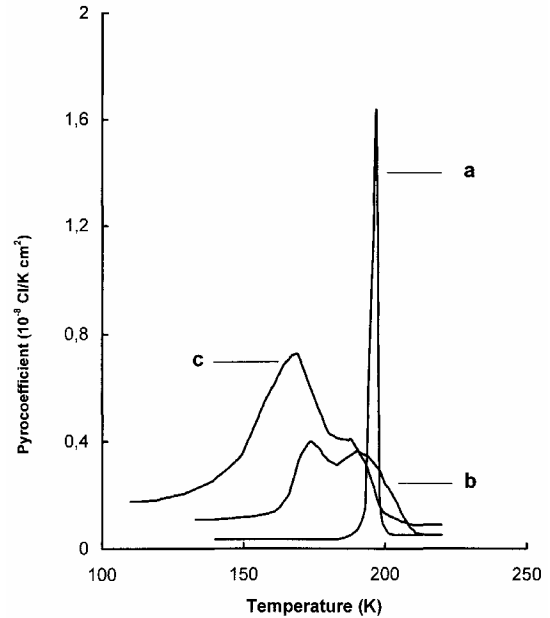
На Рис.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  кристалла  $TlInS_2$ ,  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$  кривые а, б, с соответственно. Все кривые отражают результаты измерений в режиме охлаждения. Для кристаллов  $TlInS_2$  наблюдается известная последовательность фазовых переходов [20]. Закон Кюри-Вейса описывается в интервале температур Т-

$T_1(216) \leq 50^\circ$  с константой Кюри  $C^+ = 5,3 \cdot 10^3 K$ . Аномалия при 196K наблюдается только при охлаждении. Все пики явно выражены, без характерных признаков размытия. Зависимость же  $\epsilon(T)$  для легированных кристаллов существенно размывается, наблюдаются смещения максимумов кривых  $\epsilon(T)$  в область низких температур на 8K для  $TlInS_2<Cr>$  и на 6K для  $TlInS_2<Mn>$ .



**Рис.1.**

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости:  
**a** – для кристалла  $TlInS_2$ , **b** – для  $TlInS_2<Mn>$ , **c** – для  $TlInS_2<Cr>$ .



**Рис.2.**

Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента  $\gamma(T)$ :  
**a** – для кристалла  $TlInS_2$ , **b** – для  $TlInS_2<Mn>$ , **c** – для  $TlInS_2<Cr>$ .

Как известно, флуктуация состава, дефекты, примеси могут быть причинами размытия температур фазовых переходов [6, 10, 17, 21], а, следовательно, и релаксорного поведения. Однако для кристаллов  $TlInS_2$  флуктуация состава (в пределах гомогенности) [16] не приводит к релаксорному поведению. Исследования диэлектрических свойств кристаллов  $TlInS_2$ , легированных катионными примесями [17], показали, что лишь те примеси размывают температуры фазовых переходов и смещают их в область низких температур, которые замещают In в узлах кристаллической решетки. Примеси же, которые по своим физико-химическим свойствам (ионный радиус, координационное число) оказываются в октаэдрических пустотах, смещают температуры фазовых переходов в область высоких температур, не размывая при этом зависимость  $\epsilon(T)$ .

Важной особенностью сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами является то, что зависимость  $\epsilon^{-1}(T)$  меняется не по закону Кюри-Вейса, а по закону  $\epsilon^{-1/2}(T)$ . Со стороны высокотемпературной фазы эта зависимость пересекает температурную ось при температуре 168K для  $TlInS_2<Cr>$  и при 174K для  $TlInS_2<Mn>$ . Эти температуры совпадают с низкотемпературными максимумами пиков в температурных зависимостях пирокоэффициента (Рис.2).

На Рис.2 приводится температурная зависимость пироэлектрического коэффициента  $\gamma(T)$  для нелегированного кристалла  $TlInS_2$  (кривая a) и для кристаллов, легированных Cr (кривая c) и Mn (кривая b). Измерения проводились в

квазистатическом режиме, пирозлектрический коэффициент  $\gamma$  вычислялся из следующего соотношения:

$$\gamma = J / A_0 * dT / dt ,$$

где  $J$  – пирозлектрический ток,  $A_0$  – площадь электродов,  $dT/dt$  – скорость нагрева. Измерения проводились на образцах, предварительно поляризованных во внешнем электрическом поле. Как видно из рисунка для нелегированного кристалла  $TlInS_2$  при 196К наблюдается один пик на кривой  $\gamma(T)$  с максимальным значением пирозлектрического коэффициента  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{Кл/К} \cdot \text{см}^2$ . В легированных Cr и Mn образцах кристалла  $TlInS_2$  имеют место две аномалии на кривой  $\gamma(T)$ : при  $T_1=188\text{К}$ ,  $T_0=168\text{К}$ , и при  $T_1=190\text{К}$ ,  $T_0=174\text{К}$  соответственно.

Исследования поляризационных свойств  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$  показало, что ниже температур 168К и 174К соответственно наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, максимальное значение спонтанной поляризации которых достигает  $6 \cdot 10^{-8} \text{Кл/см}^2$  для образцов, легированных Cr, и  $4 \cdot 10^{-8} \text{Кл/см}^2$  – для образцов, легированных Mn. Для нелегированных кристаллов  $TlInS_2$   $P_S=1,8 \cdot 10^{-7} \text{Кл/см}^2$ . Петли диэлектрического гистерезиса в температурной области 180÷210К для  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$  узкие и вытянутые, что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков. Ниже 150К петли становятся насыщенными, типичными для сегнетоэлектриков.

Исследования частотной дисперсии проводились на четырех частотах измерительного поля – 1, 10, 100кГц и 1мГц. С ростом частоты для кристалла  $TlInS_2$  не наблюдалось смещения максимумов кривой  $\epsilon(T)$ , в то время как в кристаллов  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$  наблюдается заметное смещение размытых максимумов  $\epsilon(T)$ . Увеличение значений  $T_m$  с ростом частоты  $f$  измерительного поля, проиллюстрированное на Рис.3, хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера:

$$f = f_0 \exp \left[ - \frac{E}{k(T_m - T_f)} \right],$$

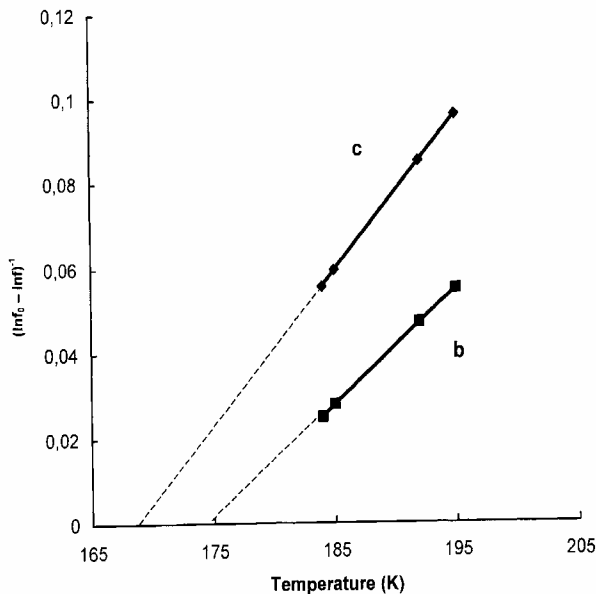
где  $f_0$ - частота, при которой вероятность преодоления потенциального барьера  $E$  минимальна,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_f$  – температура Фогеля-Фулчера, представляющая собой температуру «замораживания» электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла [6, 11]. Для исследуемых кристаллов  $f_0 \sim 10^{12} \text{Гц}$ , что несколько выше значений, полученных для оксидных сегнетоэлектриков-релаксоров. Рассчитанная величина энергии активации в соотношении Фогеля-Фулчера равна  $E=0,03 \pm 0,01 \text{эВ}$  для обоих кристаллов.

Анализ кривых, приведенных на Рис.1, 2 и 3, позволяет утверждать, что легирование  $TlInS_2$  Cr и Mn приводит к появлению особенностей, характерных для релаксорных сегнетоэлектриков, указанных выше.

Температура  $T_f$ , называемая также температурой замораживания, представляет собой температуру фазового перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое, то есть температуру, при которой происходит замораживание нанополярных доменов.

Сильная диэлектрическая дисперсия и особенности сегнетоэлектрических свойств в соединениях  $TlInS_2<Cr>$  и  $TlInS_2<Mn>$ , безусловно, связаны со структурным разупорядочением, приводящим к появлению локальных искажений симметрии и внутренних электрических полей. Тот факт, что Cr и Mn замещают In в тетраэдрах  $InS_4$  [17] собственно является причиной релаксорного поведения и указывает на то, что мягкая мода, приводящая к сегнетоэлектрическому ФП, связана с колебаниями In в тетраэдре  $InS_4$ . Следует отметить, что In в

кристаллической решетке  $TlInS_2$  находится в трехвалентном состоянии с координацией 4 (тетраэдр  $InS_4$ ). В этом состоянии  $In$  имеет ионный радиус, равный  $0,76\text{\AA}$ . Он может быть замещен ионами  $Cr$  и  $Mn$ , которые имеют ионные радиусы  $0,55\text{\AA}$  и  $0,53\text{\AA}$  соответственно и координационные числа 4 [22]. Однако оба иона, как  $Cr$ , так и  $Mn$ , при этих условиях имеют валентность 4. В таком случае, согласно [10], случайно расположенные электрические диполи, вызванные примесями  $Cr$  и  $Mn$  стремятся упорядочить систему с помощью непрямых диполь-дипольных взаимодействий с мягкой модой исходной фазы. При этом другие источники случайных полей будут стремиться разупорядочить систему. При условии равновесия между этими силами в системе могут появиться диполи, ориентированные в одном направлении.



Несмотря на то, что исследования ФП в  $TlInS_2$  начались довольно давно, удовлетворительного понимания механизмов происходящих в них процессов до сих пор нет. Это может быть связано с тем, что при исследовании фазовых переходов в соединении  $TlInS_2$  недостаточно учитывались его полупроводниковые свойства. В особенности это относится к кристаллам, легированным катионными примесями.

**Рис.3.**

Зависимость  $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$  от  $T_m$ , иллюстрирующая выполнение закона Фогеля-Фулчера: **b**- для  $TlInS_2 <Mn>$ , **c**-для  $TlInS_2 <Cr>$ .

В конкретно рассматриваемом нами случае легирование  $Cr$  и  $Mn$  должно привести к образованию уровней прилипания (ловушек) у дна зоны проводимости. При этом согласно [4, 5, 12] следует учесть, что термозаполнение ловушек может привести к сложной последовательности фазовых переходов и возникновению неустойчивого пограничного между фазами (несоразмерная-соразмерная) состояния.

Таким образом, легирование кристаллов  $TlInS_2$  хромом и марганцем приводит к появлению температурной области с устойчивым релаксорным состоянием. При температуре  $168\text{K}$  для монокристаллов  $TlInS_2 <Cr>$  и  $174\text{K}$  для  $TlInS_2 <Mn>$  происходит фазовый переход из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. Этой температуре соответствуют скачки в зависимости  $\gamma(T)$ , которые совпадают также с температурой замораживания нанополярных доменов, соответствующей температуре Фогеля-Фулчера.

1. R.Blinc, J.Dolinsek, A.Grigorovich, B.Zalar, Z.Kutnjak, C.Filipic, A.Levstik, R.Pirc., *Phys.Rev.Lett.*, **83** (1999) 424.
2. A.E.Glazounov, A.K.Tagantsev, *Phys.Rev. Lett.*, **85** (2000) 2192.
3. E.V.Colla, E.Yu.Koroleva, N.M.Okuneva, S.B.Vakhrushev, *Phys.Rev.Lett.*, *Ferroelectrics*, **184** (1996) 205.
4. Р.Ф.Мамин, ФТТ., **43** (2001) 1262.
5. Р.Ф.Мамин, Р.Блинц, ФТТ, **45** (2003) 896.

6. L.E.Cross, *Ferroelectrics*, **151** (1994) 305.
7. И.П.Раевский, В.В.Еремкин, В.Г.Смотраков, Е.С.Гагарина, М.А.Малицкая, *ФТТ*, **42** (2000) 154.
8. E.V.Colla, T.Yu.Koroleva, N.M.Okuneva and S.B.Vakhrushev, *Phys.Rev.Lett.*, **74**, (1995) 1681.
9. S.B.Vakhrushev, S.M.Shapiro, *Phys.Rev.B.*, **66** (2002) 214101.
10. М.Д.Глинчук, Е.А.Елисеев, В.А.Стефанович, Б.Хильчер, *ФТТ*, **43** (2001) 1247.
11. D.Viehland, S.J.Jang, L.E.Cross, M.Wuttig, *J.Appl.Phys.*, **68** (1990) 2916.
12. Р.Ф.Мамин, Письма в ЖЭТФ, **58** (1993) 534.
13. С.А.Мустафаева, М.М. Асадов В.А. Рамазанзаде, *ФТТ*, **38** (1966) 14.
14. Г.Д.Гусейнов, Р.Г.Гусейнова, Э.Ф.Багирзаде, С.Н.Мустафаева, Неорган. мат., **24** (1988) 686.
15. Г.Д.Гусейнов, Ш.Н.Джураев, С.Г.Гусуйнов, Э.М.Керимова, *Рентгенопроводимость и рентгенодозиметрические характеристики монокристаллов  $Tl(InS_2)_{1-x}(FeSe_2)_x$* . Препринт №6, Института физики АН Азерб.ССР, Баку, (1988) 33.
16. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, A.I.Nadzhafov, N.A.Eyubova, T.S.Mamedov, *Inorganic Materials*, **39** (2003) 327.
17. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, И.Ш.Садыхов, *ФТТ*, **45** (2003) 1085.
18. А.А.Волков, Ю.Г.Гончаров, Г.В.Козлов, К.Р.Аллахвердиев, Р.М.Сардарлы, *ФТТ*, **25** (1983) 3583.
19. 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** (1984) 245.
20. Р.А.Алиев, К.Р.Аллахвердиев, А.И.Баранов, И.Р.Иванов, Р.М.Сардарлы, *ФТТ*, **26** (1984) 1271.
21. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, В.А.Алиев, *ФТТ*, **45** (2003) 1067.
22. «Современная кристаллография» под ред. Б.К.Вайнштейна, М., Наука, **2** (1979) 77.
23. И.П.Раевский, В.В.Еремкин, В.Г.Смотраков, Е.С.Гагарина, М.А.Малицкая, *ФТТ*, **42** (2000) 154.
24. F.Chu, I.M.Reaney and N.Setter, *Ferroelectrics*, **151** (1994) 343.

**KEÇİD METALLARLA AŞQARLANMIŞ  $TlInS_2$  SEQNETOELEKTRİK VƏ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ**

**R.M. SƏRDARLI, O.Ə. SƏMƏDOV, İ.Ş. SADIQOV, A.İ. NƏCƏFOV**

0,1mol.%Cr və Mn-lə aşqarlanmış  $TlInS_2$  kristalların dielektrik, polarizasiya və piroelektrik xassələri öyrənilib. Göstərilib ki, bu materiallar relaksor seqnetoelektriklər sinfinə aid oluna bilər. Dayanıqlı relaksor (nanodomen) halının varlıq temperatur intervalı və pirotokun temperatur assılığında anomaliyalardan müşahidə olunan seqnetoelektrik (makrodomen) halına keçid temperaturları müəyyən edilmişdir.

**FERROELECTRIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF  $TlInS_2$  DOPED BU TRANSITIONAL METALS**

**R.M. SARDARLI, O.A. SAMEDOV, I.SH. SADIGOV, A.I. NADJAFOV**

The dielectric, polarization and pyroelectric properties of  $TlInS_2$  crystals doped 0.1mol.% by Cr and Mn were investigated. These materials can be classified as the ferroelectric of the relaxors class. The temperature range of existence steady relaxor (nanodomain) state and transition point into ferroelectric (makrodomain) state were accompanied by anomaly in temperature dependence of pyrocurrent have been determined.

Редактор: А.Гарибов