

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА  
МОНОКЛИННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $TlInS_2$   
В ОРТОРОМБИЧЕСКУЮ ФАЗУ**

**А.И.НАДЖАФОВ\*, О.З.АЛЕКПЕРОВ\*\***

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана \**

*AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 31а*

*Институт Физики НАН Азербайджана \*\**

*AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 33*

Проведено поэтапное рентгенографическое исследование динамики фазового перехода из моноклинного в орторомбическое состояние в кристаллах  $TlInS_2$ , принадлежащих к политипам  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  и  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ . Установлено, что при проведении процесса на нижней температурной границе ( $T=550^\circ\text{C}, 5 \text{ атм}$ ) существования орторомбического  $TlInS_2$  переход происходит по схеме порядок-беспорядок-новый порядок с образованием промежуточных разупорядоченных фаз, а при проведении процесса на верхней границе существования орторомбической модификации ( $T=590^\circ\text{C}, 5 \text{ атм}$ ) процесс происходит по схеме порядок-новый порядок. Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  исходных, промежуточных и конечных фаз. Установлено, что в одноосно-разупорядоченном (001) состоянии фазовый переход моноклинной фазы в сегнетовое состояние размывается в направлениях  $\varepsilon \parallel \bar{c}$  и  $\varepsilon \perp \bar{c}$ .

**ВВЕДЕНИЕ**

Среди халькогенидов  $TlGa(In)X_2$ , X-S, Se, Te соединение  $TlInS_2$  выделяется особенностью кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях. В настоящее время для соединения  $TlInS_2$  известны пять полиморфных модификаций: моноклинная (МКМ) [1,2], орторомбическая (ОРМ) [1], тетрагональная [3], гексагональная [4,5] и триклинная [6]. Однако, несмотря на известность существования указанных модификаций, условия протекания структурных фазовых переходов (ФП) между модификациями и области существования отдельных модификаций в  $T-p-x$  фазовых диаграммах не определены [7,8]. Условия ФП известны только для перехода из моноклинного в гексагональный [4,9]. Необходимо подчеркнуть, что отсутствие экспериментально определенных условий ФП создает определенные технологические трудности при целенаправленном получении той или иной модификации.

В работе [10] нами был определен режим ФП МКМ-ОРМ. В частности, экспериментально было установлено, что указанный ФП имеет место на  $T-p-x$  диаграмме состояния. ОРМ соединения  $TlInS_2$  образуются в интервале температур  $550 \div 590^\circ\text{C}$  при давлении паров серы  $3 \div 5 \text{ атм}$ . Длительное ( $3 \div 4$  недели) время протекания указанного ФП позволило провести более детальное его исследование.

Данная работа посвящена рентгенографическому исследованию структурного ФП моноклинных кристаллов в орторомбические в верхнем ( $590^\circ\text{C}$ ) и в нижнем ( $550^\circ\text{C}$ ) пределах протекания ФП и свойствам образующихся при этом промежуточных одноосно-разупорядоченных моноклинных кристаллов  $TlInS_2$ .

**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

В экспериментах использовались выращенные из расплава моноклинные монокристаллы  $TlInS_2$ , относящиеся к политипам с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  и  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ . Кристаллы вырезались в виде параллелепипедов с размерами  $1 \times 1 \times 0.3 \text{ см}^3$ . Для снятия точных размеров боковые грани шлифовались алмазной пастой. Затем шлифованные образцы промывались в диэтиловом эфире и просушивались.

Эксперименты проводили в кварцевых ампулах, эвакуированных до  $10^{-4}$  мм.рт.ст., при температурах нижнего ( $550^{\circ}\text{C}$ ) и верхнего ( $590^{\circ}\text{C}$ ) пределов образования ОРМ, определенных в [10]. Количество избыточной серы рассчитывали таким образом, чтобы при температуре проведения экспериментов давление в ампуле было в пределах 3-5 атм. Расчеты производили согласно уравнению Менделеева-Клапейрона  $PV=mRT/\mu$ , с учетом объема ампулы и числа атомов серы в молекуле ( $\text{S}_4$  при  $520^{\circ}\text{C} < T < 630^{\circ}\text{C}$ ). Поэтапно через каждые  $7 \div 20$  часов кристаллы снимали с отжига, контролировали изменения в размерах, снимали дифрактограммы с поверхностей (001) и (100) и, нанеся контакты серебряной пастой, исследовали температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  в направлениях  $\varepsilon \parallel \vec{c}$  и  $\varepsilon \perp \vec{c}$ . Затем контакты смывали грушевой эссенцией и, далее, продолжали процесс отжига при указанных выше условиях.

Длительный характер протекания процесса фазового перехода, а также протекание его в атмосфере паров серы не позволили проводить эксперименты в рентгендифрактометре с высокотемпературными приставками. Поэтому процесс ФП был исследован поэтапно в промежутках между процессами отжига определенной ( $7 \div 20$  час.) продолжительности. Дифрактограммы с поверхности кристаллов снимали на установке ДРОН-2,0 с использованием  $\text{CuK}_{\alpha}$  - излучения в интервале углов  $4^{\circ} < \theta < 35^{\circ}$  при постоянном режиме тока и напряжения трубки (20мА, 35кВ). Использование одних и тех же монокристаллических образцов в процессе термической обработки и постоянный режим дифрактометрического эксперимента позволили с большой точностью анализировать изменения в дифракционных отражениях и сделать возможные выводы о происходящих процессах в кристаллической решетке исследуемых образцов.

Изменения в размерах образцов контролировали микрометром МКО-25 с точностью до 0,01мм. Диэлектрические измерения проводили в интервале температур  $180 \div 300\text{K}$  с помощью моста переменного тока Е 7-8 на частоте 1кГц, скорость температурного сканирования составляла  $\sim 0,1\text{K}/\text{мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1.1 показана порошкограмма исходного монокристалла  $\text{TlInS}_2$ . Расчет межплоскостных расстояний и их индифференцирование свидетельствует о его соответствии моноклинной структуре со следующими параметрами:

$$a = 10,96 \text{ \AA}; b = 10,97 \text{ \AA}; c \approx 60 \text{ \AA}; \beta = 100^{\circ}; Z = 64, \text{ пр.гр С } 2/c.$$

Иными словами, он является политипом моноклинной модификации с четырехкратным числом пакетов ( $\vec{c} \times 4 \approx 60 \text{ \AA}$ ).

На Рис.1.2 показана дифрактограмма, снятая в направлении (001) того же монокристалла, где видны четкие отражения от плоскостей 006, 008, 00.10, 00.14, 00.16, 00.18, 00.26, 00.28, 00.30, 00.32 и 00.36, 00.38, интенсивность и ширина отражений которых свидетельствует о достаточной степени совершенства используемого кристалла.

На Рис.1.3 показана дифрактограмма, снятая в направлении (100) того же образца. Идентификация рефлексов 200, 300 и 600 свидетельствует о соответствии параметра  $a = 10,96 \text{ \AA}$  моноклинному кристаллу.

Заметные изменения в дифракционной картине исходного монокристалла, отожженного при  $550^{\circ}\text{C}$ , заключающиеся в уменьшении интенсивности рефлексов, происходят после семичасового отжига. В образце также наблюдаются визуальные изменения. Примерно с середины образца образуется область потемнения. Края этого участка находятся на равном расстоянии от краев образца. С увеличением

продолжительности отжига этот участок, расширяясь, охватывает весь объем образца.

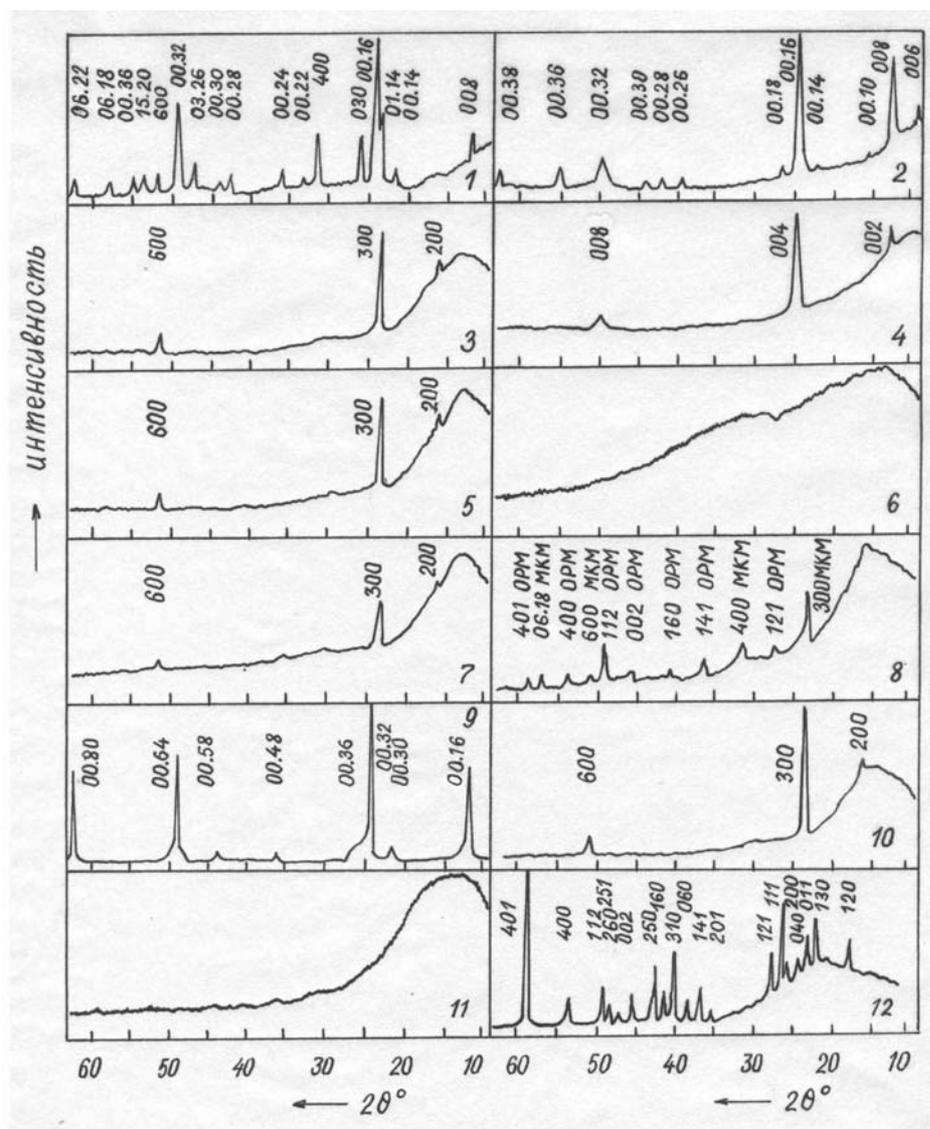


Рис.1.

Дифрактограммы образцов  $TlInS_2$ :

1. исходные поликристаллы моноклинной модификации;
2. исходный монокристалл с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении(001);
3. исходный монокристалл с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (100);
4. монокристалл с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (001) после отжига 20 час;
5. монокристалл с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (100) после отжига 20 час;
6. монокристалл с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (001) после отжига 50 час;
7. образец с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (100) после отжига 50 час;
8. образец с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в направлении (100) после отжига 70 час;
9. исходный монокристалл с  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$  в направлении (001);
10. направление (100) исходного образца с  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ ;
11. образец с  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$  в направлении (001) после 60 час отжига;
12. порошкограмма орторомбической модификации  $TlInS_2$ .

После 10 часов отжига измерения показали незначительные изменения в размерах образца. В направлениях (001) и (100) наблюдается сжатие образца, величина которого составляет 1-1,5% от начального размера, а в направлении (010) происходит удлинение образца, достигающее ~ 3%.

На Рис.1.4 показана дифрактограмма образца, снятая в направлении (001) после 20 часового отжига. По сравнению с Рис.1.2 на данной дифракционной картине наблюдается упрощение, на ней отсутствуют рефлексы слабой интенсивности 00.10, 00.18, 00.26, 00.28, 00.30, 00.36, 00.38. Согласно расчетам межплоскостных расстояний рефлексы на Рис.1.4 принадлежат политипу МКМ с  $\bar{c} \approx 15 \text{ \AA}$ . Наблюдается общее ухудшение кристалличности, что выражается в повышении фона и уменьшении интенсивности рефлексов 002, 004 и 008.

На Рис.1.5 показана дифрактограмма того же образца, снятая в направлении (100). После 20 часов отжига на дифрактограмме существенных изменений не наблюдается. На ней видны все рефлексы, имеющиеся в исходном состоянии кристалла (Рис.1.3).

Согласно дифрактограмме, представленной на Рис.1.6, после 50 часов отжига в направлении (001) рефлексы с поверхности кристалла отсутствуют. На дифрактограмме наблюдается повышенный фоновый сигнал во всем диапазоне измерений. Визуально в данном состоянии образец выглядит однородно темным и непрозрачным. На дифрактограмме того же образца, снятой с поверхности (100), зафиксированы рефлексы 200, 300 и 600 (Рис.1.7). Повышение фона незначительно, однако интенсивности рефлексов являются ослабленными по сравнению с рефлексами в исходном состоянии кристалла (Рис.1.3).

После суммарной продолжительности отжига в течение 70 часов, дифрактограмма образца, снятая с поверхности (001), аналогична рис. 1.6. В ней четких рефлексов не обнаружено. Во всем диапазоне измерений наблюдается повышенный фоновый сигнал. Однако на дифрактограмме указанного кристалла, снятой в направлении (100), кроме слабых рефлексов 300, 400, 600 МКМ наблюдается появление слабых по интенсивности рефлексов 121, 141, 160, 002, 112, 400, 410 (Рис.1.8), относящихся к ОРМ.

Необходимо отметить, что с увеличением продолжительности отжига вследствие образования внутренних напряжений в монокристаллическом образце происходит растрескивание и образование мозаичной структуры, в конечном итоге приводящей к разрушению монокристалла. Поэтому образец был растерт в порошок, и рентгенограммы снимались на поликристаллическом образце. Анализ порошкограмм данного кристалла, снятого через каждый 100 часов, показал, что процесс полного формирования структуры ОРМ наступает после 500÷600 часов.

Аналогичная динамика изменений в рентгеновских рефлексах в процессе ФП (осуществляемого в условиях  $T=550^{\circ}\text{C}$  и давления паров серы 5 атм) МКМ-ОРМ происходит также в образце монокристалла  $\text{TlInS}_2$  с  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ . На Рис.1.9 показаны рефлексы от поверхности (001) исходного кристалла. На нем отчетливо отражены рефлексы 00.16, 00.32, 00.64, 00.72 сильных интенсивностей и рефлексы слабых интенсивностей 00.30, 00.48 и 00.58. Расчетным путем определено, что параметр  $\bar{c}$  данного политипа соответствует значению  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ . Дифракционная картина, снятая в направлении (100) данного кристалла, идентична с политипом с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  (Рис.1.3). На ней отчетливо видны сильные рефлексы 300 и 600 и рефлекс 200 слабой интенсивности (Рис.1.10).

Отметим, что как и в случае с политипом  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  после 10 часов отжига в дифрактограмме, снятой в направлении (001), происходит значительное уменьшение интенсивностей рефлексов. Однако, в рефлексах в направлении (100) ощутимые изменения отсутствуют.

После 60 час отжига образуется состояние, где от поверхности образца (001) рефлексы отсутствуют. Наблюдается повышение фонового сигнала во всем диапазоне углов (Рис.1.11), однако в направлении (100) рефлексы 200, 300 и 600 присутствуют, при этом их интенсивность значительно ослабевает.

Рефлексы слабой интенсивности, присущие ОРМ, обнаружены на дифрактограмме, снятой в направлении 001 после отжига 100 час. На ней были идентифицированы рефлексы с индексами 121, 141, 160, 002, 112, 180, 401.

После 120 часового отжига в моноклинном кристалле наблюдается образование множества трещин, кристалл растрескивается по разным плоскостям с образованием мозаичной макроструктуры, поэтому дальнейшее снятие дифрактограмм отдельных направлений становится невозможным. В связи с этим, как и в случае с политипом с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$ , дифрактограммы были сняты с порошка. Анализ дифрактограмм показал, что как и в случае с предыдущим политом, процесс полного формирования структуры ОРМ наступает после суммарной продолжительности отжига ~500 час.

Отметим, что в эксперименте по исследованию ФП МКМ-ОРМ при верхней температурной границе образования ОРМ ( $590^\circ \text{C}$ ) использовался только политип  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$  моноклинного кристалла. В результате было установлено, что при этом скорость протекания ФП увеличивается. В этом случае процесс возгорания рефлексов ОРМ происходит на фоне угасания рефлексов МКМ до полного исчезновения последних. В присутствии рефлексов МКМ рефлексы ОРМ обнаруживаются в дифрактограммах направления (001) уже после 30 часов отжига. Процесс разупорядочивания в направлении (001) не наблюдался. Согласно снятым через каждые 50 часов отжига дифрактограммам ФП МКМ-ОРМ завершается после ~ 400 часов.

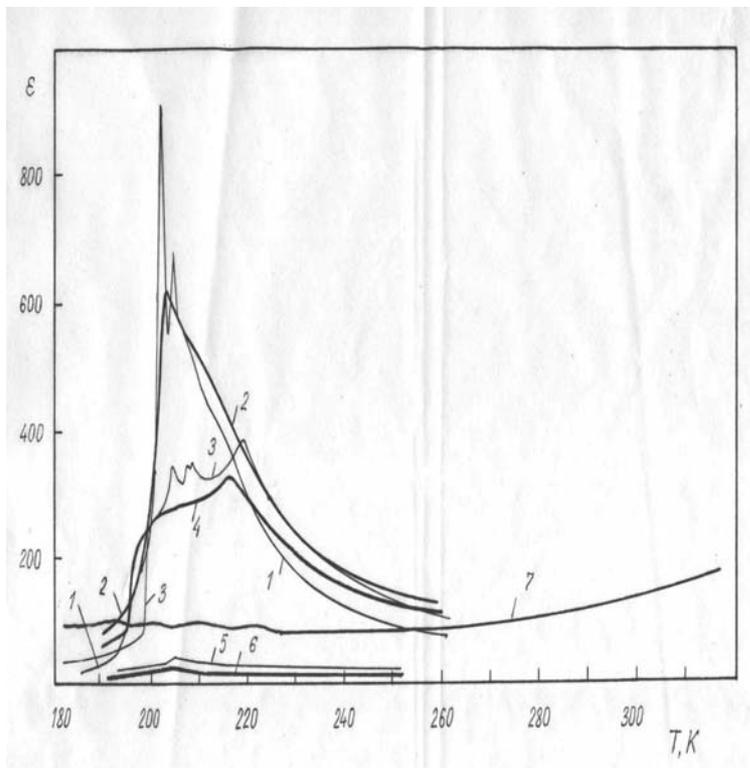
Дифрактограмма полученного таким образом ОРМ  $TlInS_2$  показана на Рис.1.12. Индицирование рефлексов и расчеты с учетом погасаний показали, что полученная модификация кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки

$$a = 6,88 \text{ \AA} ; \quad b = 14,04 \text{ \AA} ; \quad c = 4,02 \text{ \AA} ; \quad Z = 4, \quad \text{пр.гр. } P 2_12_12_1.$$

Представляло интерес исследовать известный в МКМ кристалле  $TlInS_2$  сегнетоэлектрический фазовый переход после 50 часов отжига на нижней границе ( $550^\circ \text{C}$ ). Согласно выше изложенному в этот момент кристалл будучи еще моноклинным в плоскости слоя распадается на отдельные пакеты с  $\bar{c} \approx 15 \text{ \AA}$ , разупорядоченные друг относительно друга. Проведенные после каждого этапа отжига исследования температурой зависимости диэлектрической проницаемости в направлении  $\varepsilon \perp \bar{c}$  показали, что с увеличением суммарного времени отжига на кривых зависимостей  $\varepsilon(T)$  наблюдается постепенное снижение значений  $\varepsilon$  в аномальных точках и размывание их до полного сглаживания кривых  $\varepsilon(T)$ .

На Рис.2 показаны кривые охлаждения зависимостей  $\varepsilon(T)$  для исходных монокристаллических образцов ( $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ ;  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$ , кривые 1 и 3, соответственно) и тех же образцов в одноосно-разупорядоченном (001) состоянии (кривые 2 и 4, соответственно). Сравнение кривых 1-3 и 2-4 показало, что в одноосно-разупорядоченном состоянии в обоих образцах происходит уменьшение значений  $\varepsilon$  в экстремальных точках 1,5 раза и заметное повышение его значений в области сегнетоэлектрической фазы. По сравнению с исходными кривыми, максимумы на кривых  $\varepsilon(T)$  обоих кристаллов в одноосно-разупорядоченном состоянии являются пологими. На примере образца с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  было установлено, что по сравнению с исходным состоянием (кривая 5) в одноосно-разупорядоченном состоянии

значения  $\varepsilon$  также уменьшаются в направлении  $\varepsilon \parallel \vec{c}$  (кривая б). Также было установлено, что по мере увеличения суммарной продолжительности отжига и угасания рефлексов МКМ  $\text{TlInS}_2$  на дифрактограммах, экстремумы на кривых  $\varepsilon(T)$ , сглаживаясь, постепенно исчезают. Причиной этого, вероятнее всего, является уменьшение доли МКМ и наоборот увеличение доли ОРМ в образце, согласно кривой 7 (Рис.2), для которого зависимость  $\varepsilon(T)$  характеризуется практически постоянством в диапазоне температур 120÷270К.



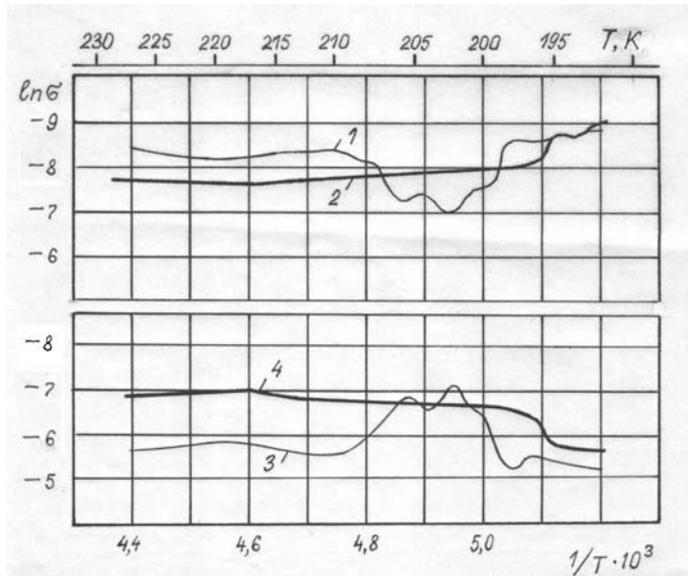
**Рис.2.**

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов  $\text{TlInS}_2$ :

1. исходный образец с  $\vec{c} \approx 120 \text{ \AA}$  ( $\varepsilon \perp \vec{c}$ );
2. образец с  $\vec{c} \approx 120 \text{ \AA}$  в одноосно-разупорядоченном(001) состоянии( $\varepsilon \perp \vec{c}$ );
3. исходный образец с  $\vec{c} \approx 60 \text{ \AA}$  ( $\varepsilon \perp \vec{c}$ );
4. образец с  $\vec{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в одноосно-разупорядоченном(001) состоянии( $\varepsilon \perp \vec{c}$ );
5. исходный образец с  $\vec{c} \approx 60 \text{ \AA}$  ( $\varepsilon \parallel \vec{c}$ );
6. образец с  $\vec{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в одноосно-разупорядоченном (001) состоянии( $\varepsilon \parallel \vec{c}$ );
7. образец орторомбической модификации  $\text{TlInS}_2$ .

Аналогичные результаты были получены измерениями электропроводности образца монокристалла  $\text{TlInS}_2$  с  $\vec{c} \approx 60 \text{ \AA}$  в переменном поле с частотой  $f=1\text{кГц}$  в диапазоне температур 190÷230К. Как видно из Рис.3, в исходном кристалле в области ФП проводимость в направлении перпендикулярном слоям возрастает (кривая 1), а в направлении слоев - падает (кривая 3). При этом обе проводимости становятся одного порядка, что свидетельствует о том, что в области ФП механизм проводимости вдоль и перпендикулярно слоям становятся одинаковыми-прыжковым. Отметим, что в исходном МК кристалле  $\text{TlInS}_2$  проводимость вдоль слоев-зонная, а перпендикулярно слоям, согласно [11], прыжковая.) Подтверждением этого является тот факт, что в одноосно-разупорядоченом (001) состоянии проводимость перпендикулярно слоям возрастает на порядок (кривая 2), что является следствием сжатия кристалла в направлении "с" и увеличением вероятности прыжков. При этом проводимость вдоль слоев падает почти на порядок (кривая 4), что является следствием изменения механизма проводимости от зонного к прыжковому вследствие образования дефектов в результате отжига. В исходных образцах в несоразмерной фазе имеется тенденция сближения  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  (при  $T \approx 202\text{К}$ , что соответствует максимальному значению в  $\varepsilon(T)$   $\sigma_{\parallel} \approx \sigma_{\perp}$ ), а в соразмерной  $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel} \approx 10^3$ , тогда как в отоженных образцах в соразмерной парафазе

$\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel} \approx 10$  имеется тенденция роста  $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$  в несоразмерной фазе, а в области сегнетофазы ее значение опять возрастает до  $10^3$ .



**Рис.3.**

Температурные зависимости  
электропроводности образцов  
 $TlInS_2$  с  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$ :

- 1-исходный образец в направлении  $\sigma_{\perp}$ ;
- 2-образец в одноосно-разупорядоченном состоянии(001)  $\sigma_{\perp}$ ;
- 3-исходный образец в направлении  $\sigma_{\parallel}$ ;
- 4-образец в одноосно-разупорядоченном состоянии  $\sigma_{\parallel}$ .

Примечательным является то, что в исходных кристаллах зависимость  $\sigma_{\perp}(T)$  показывает все особенности протекания сегнетоэлектрического ФП, тогда как в зависимости  $\varepsilon_{\perp}(T)$  они, как правило, практически не заметны (причина последнего изложена в [12]). Причиной первого, по-видимому, является рост боровского радиуса локализованных состояний  $r \sim \varepsilon$  вследствие роста  $\varepsilon$  при ФП, в результате чего возрастает вероятность прыжков. Таким образом, уменьшение анизотропии проводимости образца от  $10^3$  до 10 является следствием разупорядоченности структуры кристалла при обработке. Вследствие разупорядочения слоев в зависимостях  $\sigma_{\parallel}(T)$  и  $\sigma_{\perp}(T)$  исчезают особенности вызванные диэлектрической аномалией в несоразмерной фазе. Как видно из кривых 2 и 4 в разупорядоченном состоянии температура перехода в сегнетофазу смещается в сторону низких температур.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На монокристаллических образцах кристаллов  $TlInS_2$ , принадлежащих к политипам  $\bar{c} \approx 60 \text{ \AA}$  и  $\bar{c} \approx 120 \text{ \AA}$ , было проведено поэтапное рентгенографическое исследование процесса структурного фазового перехода из моноклинного в орторомбическое. Анализы результатов показали, что в процессе структурного фазового перехода происходит межполитипный переход моноклинной фазы, из четырех- и восьмипакетного кристалла образуется двухпакетная структура, и в дифракционной картине доминируют линии политипа  $\bar{c} \approx 15 \text{ \AA}$ . Наблюдаемое угасание рефлексов в направлении (001) можно объяснить следующим образом. Под действием внешних факторов (Т,р) атомы металлов покидают старые позиции, при этом являясь слабыми, сначала начинают разрушаться межслоевые связи в структуре МКМ, образуется разупорядоченная упаковка слоев по направлению (001), в следствие чего наблюдается снижение интенсивности и угасание сильных рефлексов. В дифрактограммах наблюдается повышенный фоновый сигнал, свидетельствующий о беспорядоченном рассеянии рентгеновского излучения кристаллом. Кристалл также теряет визуальную прозрачность. Из-за ~20% разницы в плотностях исходной и конечной фаз в монокристалле образуются

внутренние напряжения, в результате чего происходит деформации, а затем разрушение кристалла.

Перестройка атомов происходит также в планарных плоскостях  $[h00]$  и  $[0k0]$ , где согласно структуре МКМ имеется наиболее плотное размещение атомов. При этом наблюдается ухудшение интенсивности рентгеновских рефлексов 200, 300 и 600. Из-за возможной миграции атомов в направлении (001), согласно измерениям электропроводности, наблюдается ухудшение анизотропии кристалла примерно на два порядка.

В одноосно-разупорядоченном (001) состоянии кристалла из-за сохранения структуры МКМ в плоскости слоя сегнетоэлектрический ФП на кривых  $\varepsilon(T)$ , смещаясь в сторону низких температур, сохраняется, однако переходы, имеющиеся до сегнетоэлектрического перехода, сглаживаются, что дает основание полагать об их межслоевой природе.

Таким образом, эксперименты по исследованию фазового перехода МКМ-ОРМ, проведенные при разных температурах, показали, что при проведении процесса на нижней границе существования орторомбического  $TlInS_2$  ( $550^\circ C$ ,  $3 \div 5$  атм) ФП имеет медленную скорость и происходит по схеме: порядок-беспорядок-новый порядок, а при проведении процесса на верхней границе существования орторомбической модификации ( $590^\circ C$ ;  $3 \div 5$  атм) процесс ускоряется и происходит по схеме: порядок-новый порядок.

1. D.Muller, F.Poltmann, H.Hahn, *Zs. Naturforschung (b)*, **29** (1974) 117.
2. W.Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, A.Ves, H.G.Schering, *Phis. Rev. (B)*, **26** (1982) 3211.
3. H.Hahn, B.Wellman, *Die Naturwissenschaften*, **54** №2 (1967) 42.
4. K.-J.Range, G.Engert, W.A.Muller, A.Weiss, *III.Zs.Naturforschung (b)*, **29** (1974) 181.
5. С.Н.Алиев, А.И.Наджафов, О.З.Алекперов, *Изв. АН СССР, Неорг. Материалы*, **27** (1991) 621.
6. T.I.Isaacs, *Zs. Crystallograpy*, 141(1975) 104.
7. Г.Д.Гусейнов, Э.М.Керимова, С.М.Бидзинова, Г.Г.Гусейнов, М.З.Исмаилов, *Сб.некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики, Баку, Элм*, (1977)155.
8. М.И.Головей, В.И.Ткаченко, И.М.Некрасова, Г.Н.Шпырко, Ю.В.Ворошилов, *Вс. конф. по химии, физике и техн. применению халькогенидов. Тезисы докл.-Баку*, (1979) 37.
9. H.D.Hochheimer, E.Gmelin, Ch.Mensing, L.Vicriam, K.D.Kleuer, H.G.Schering, *Phys.Stat.Sol.(a)*, **88** (1985)43.
10. А.И.Наджафов, О.З.Алекперов, Г.Г.Гусейнов, *Transactions, Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, series of physical-mathematical and technical sciences, physics and astronomy*, **XXIV** №2 (2004) 73.
11. С.Н.Мустафаева, В.А.Алиев, М.М.Асадов, *ФТТ*, **40** (1998) 612.
12. O.Z.Alekperov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64** (2003).

#### **$TlInS_2$ MONOKRİSTALLARDA MONOKLİN-ORTOROMBİK FAZA KEÇİDİNİN RENTGENOQRAFİK TƏDQİQATI**

**А.І.НАСƏФОВ, О.З.ƏЛƏКБƏРОВ**

Monoklin quruluşlu  $TlInS_2$  kristallarının  $c \approx 60X$  və  $c \approx 120X$  politiplərində monoklin-ortorombik faza keçidinin etaplarla rentgenoqrafik tədqiqatı aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, prosesi ortorombik modifikasiyanın aşağı mövcudluq sərhəddində ( $T=550^\circ C$ , 5atm) apararkən keçid qaydalılıq-qaydasızlıq-yeni qaydalılıq sxemi üzrə aralıq qaydasızlaşmış fazaların alınması ilə,

ortorombik modifikasiyanın yuxarı mövcudluq sərhəddində ( $T=590^\circ\text{C}$ , 5atm) aparıldıqda isə qaydalılıq-yeni qaydalılıq sxemi üzrə baş verir. Başlanğıc, aralıq və son fazaların dielektrik nüfuzluğunun  $\varepsilon(T)$  temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bir ox boyunca qaydasızlaşmış (001) monoklin kristalın faza keçidi  $\varepsilon//c$  və  $\varepsilon\perp c$  vəziyyətlərində yayılmış halda olur.

**X-RAY RESEARCH OF MONOCLINE-TRIMETRIC PHASE TRANSITION  
IN  $\text{TlInS}_2$  SINGLE CRYSTALS**

**A.I.NAJAFOV, O.Z.ALEKPEROV**

The step-by-step X-ray research of dynamics of monocline-trimetric phase transition in monoclinic single crystals  $\text{TlInS}_2$ , inhering to polyphylums  $c\approx 60\text{Å}$  and  $c\approx 120\text{Å}$ . Is established, what at realization of the process on the inferior temperature border ( $T=550^\circ\text{C}$ , 5atm.) existence orthorhombic  $\text{TlInS}_2$  transition occur under the scheme the order-disorder-new order, to derivation of intermediate disordered phases, and at realization of the process on a high bound of existence of orthorhombic modification ( $T=590^\circ\text{C}$ , 5 atm.), the process descends under the scheme the order-new order. The temperature dependencies of a dielectric permittivity  $\varepsilon(T)$  of initial, intermediate and final phases are investigated. It is established that phase transitions in a disordered state of monoclinic phase are blurred in the directions  $\varepsilon//c$  and  $\varepsilon\perp c$ .

Редактор: М.Алиев