

## РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2<S>$

**Р.М.САРДАРЛЫ, О.А.САМЕДОВ, А.И.НАДЖАФОВ, И.Ш.САДЫХОВ,  
Э.А.ЗЕЙНАЛОВА, \*Т.Г.МАМЕДОВ**

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

*AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 31а*

*Институт Физики НАН Азербайджана\**

*AZ1143, Баку, пр. Г.Джавида 33*

Изучены диэлектрические, пироэлектрические и электрические свойства кристаллов  $TlInS_2$ , отожженных в среде серы. Показано, что отжиг в среде серы приводит к сильной диэлектрической релаксации с переходом системы в состояние сегнетодипольной фазы, при котором сосуществуют ближний и дальний полярный порядок. Определена температура перехода из состояния сегнетостекольной фазы в сегнетофазу ( $T_f=167K$ ), определены энергия активации  $E_a=0,2$  эВ, концентрация глубоких ловушек  $N_f=1,34 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, средняя длина прыжка  $R=60\text{Å}$  и плотность состояний  $N_f=2,6 \cdot 10^{19}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>.

В работе [1] показано, что температурная область, в которой 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, исследованы также температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов  $TlInS_2$ , легированных 0,1 атм.% Cr, Mn, Ge, Sm, Bi, Yb и La. Построена зависимость температур фазовых переходов от ионного радиуса примесных атомов. Установлено, что легирование кристалла  $TlInS_2$  примесями Mn, Fe, Ge и Cr приводит к смещению фазовых переходов в область низких температур (ионные радиусы Mn, Fe, Ge и Cr меньше ионного радиуса In). Напротив, при легировании Yb, Sm, Bi и La (ионные радиусы Yb, Sm, Bi и La больше ионного радиуса In) эти ионы занимают октаэдрические пустоты в тетраэдрических комплексах  $In_4S_{10}$ , создавая внутреннее давление, что приводит к смещению фазовых переходов в область высоких температур. Таким образом, установлено, что легирование катионными примесями (Mn, Fe, Ge и Cr) приводит к сильной диэлектрической релаксации, связанной с переходом системы в состояние сегнетодипольной фазы, при котором сосуществуют ближний и дальний полярный порядок.

Учитывая вышесказанное, представляется интересным также установление роли анионной подрешетки при фазовых переходах, происходящих в кристалле  $TlInS_2$ .

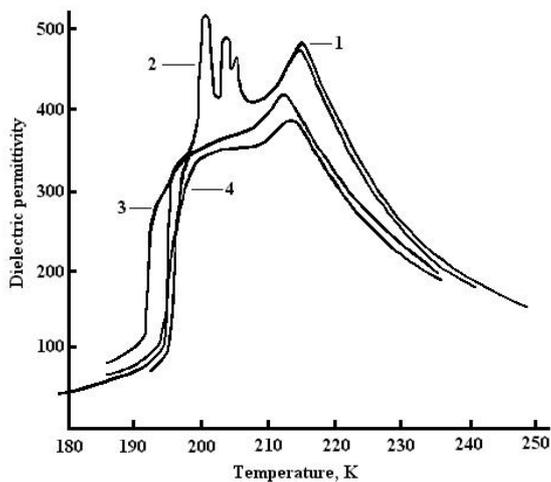
В данной работе представлены результаты исследований диэлектрических, поляризационных и пироэлектрических свойств кристаллов  $TlInS_2$ , подвергнутых отжигу в среде серы ( $TlInS_2<S>$ ).

Диэлектрическая проницаемость измерялась при помощи моста переменного тока Е7-12. Пироэффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

На Рис.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  исследуемых образцов, снятые в режимах охлаждения и нагрева в интервале температур 250-150К по направлению (100). Как видно из Рис.1 (кривые 1, 2) в чистом образце  $TlInS_2$  обнаружены последовательные фазовые переходы при температурах соответственно 215К, 205К, 203,5К, 201К и изгиб  $\epsilon(T)$  при температуре 197К. Температурный гистерезис  $\epsilon(T)$  в чистом кристалле  $TlInS_2$  практически отсутствует (Рис.1, кривые 1, 2). В кристалле

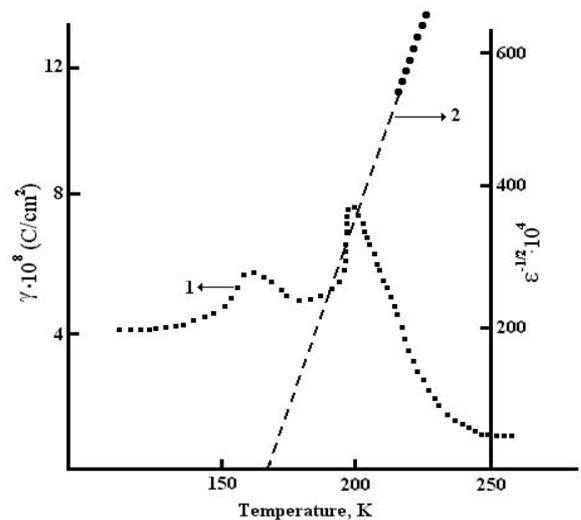
$\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$  аномалия на кривой  $\epsilon(T)$ , соответствующая температуре  $T_i$ , сохраняется, но остальные аномалии сглаживаются, и наблюдается температурный гистерезис между кривыми охлаждения и нагрева. Кроме того, фазовые переходы сильно размываются (Рис.1, кривые 3, 4). Размытые фазовые переходы такого вида мы наблюдали в кристалле  $\text{TlInS}_2\langle\text{R}\rangle$  ( $\text{R}=\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) [2-5].

Размытие фазового перехода в кристалле  $\text{TlInS}_2$  можно связать со структурной разупорядоченностью. Как известно, если трансляционная симметрия нарушена из-за разупорядочения по составу, то в зависимости от микроскопических деталей разупорядочения может наблюдаться размытие фазового перехода. Например, в отожженном кристалле, где примеси или вакансии могут свободно диффундировать и достигать равновесия по отношению к другим степеням свободы системы, можно ожидать четкий фазовый переход [6]. В закаленной системе, в которой примеси и вакансии заморожены в фиксированных положениях решетки, можно ожидать уширение фазового перехода, если беспорядочность неоднородна. Поэтому можно говорить о том, что при обжиге кристалла  $\text{TlInS}_2$  в среде серы дефекты распределяются неоднородно и в результате приводят к размытию фазового перехода.



**Рис.1.**

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{TlInS}_2$ , измеренные на частоте 1МГц. Кривая 1 –  $\text{TlInS}_2$  охлаждение; кривая 2 –  $\text{TlInS}_2$  нагрев; кривая 3 –  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$  охлаждение; кривая 4 –  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$  нагрев.



**Рис.2.**

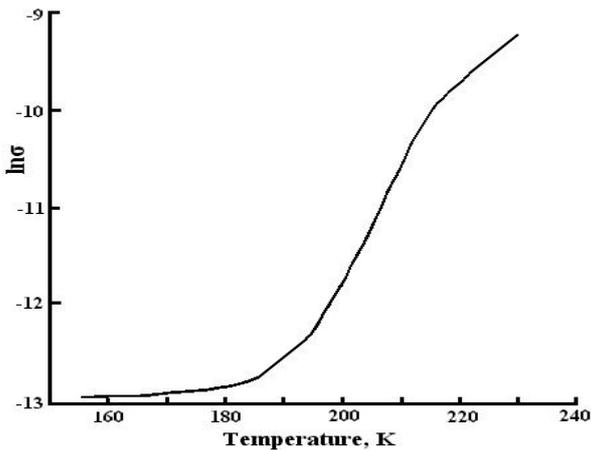
Температурная зависимость пироккоэффициента в режиме нагрева без поля после охлаждения в поле (кривая 1). Температурная зависимость  $\epsilon^{-1/2}(T)$  для  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$  (кривая 2).

На Рис.2 (кривая 2) показана зависимость  $\epsilon^{-1/2}(T)$  кристалла  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$ . Как видно из рисунка, квадратичная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости выполняется только в области размытого фазового перехода, а при температурах значительно более высоких выполняется закон Кюри-Вейса. Экстраполяция линейной части зависимости  $\epsilon^{-1/2}(T)$  пересекает температурную ось при  $T_f=167\text{K}$  ( $T_f$  – температура Фогеля-Фулчера). Именно при этой температуре (167K) проявляются релаксорные свойства кристалла  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$ . То есть при температуре  $T_f=167\text{K}$  происходит фазовый переход в состояние со спонтанной поляризацией. Однако при температуре 167K не обнаружено аномалий диэлектрической проницаемости.

Это связано с тем, что локализованные заряды создают локальные электрические поля. В слабых внешних полях спонтанная поляризация отдельных микрообластей будет направлена по-разному, в соответствии с пространственным распределением локализованных зарядов. Поэтому особенностей в зависимости  $\varepsilon(T)$ , связанных с фазовым переходом при  $T_f$ , не наблюдается. Тогда как при поляризации кристалла  $TlInS_2<S>$  направленным электрическим полем большим коэрцитивного поля  $E_k$ , спонтанная поляризация отдельных микрообластей будет однонаправленной, и в результате при температуре  $T_f$  проявляется аномалия пиротока при температуре 167К (рис.2, кривая 1). Как видно из Рис.2, на кривой 1, иллюстрирующей зависимость пирозлектрического коэффициента от температуры  $\gamma(T)$ , наблюдаются две аномалии, соответствующие температурам  $T_f \approx 167K$  и  $T_m \approx 200K$ .

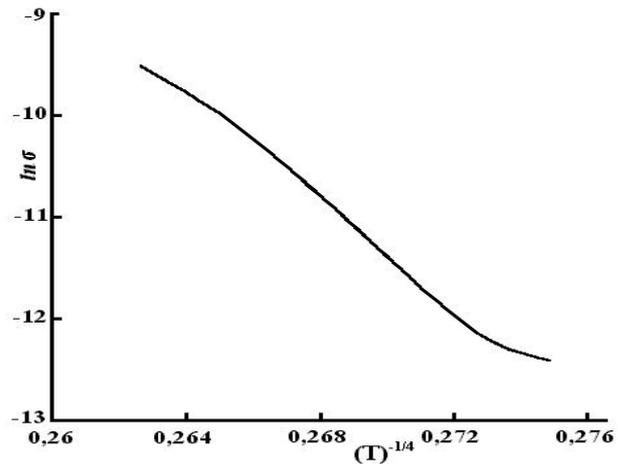
Размытие фазового перехода может приводить к изменениям особенностей электрических свойств сегнетоэлектриков в области этих переходов. В работе [4] было установлено, что замещение In в кристалле  $TlInS_2$  различными катионами приводит к размытию фазовых переходов. Кроме того, при температуре перехода из параэлектрической в несоразмерную фазу ( $T_i$ ) механизм проводимости изменяется от зонной к прыжковой. Так как  $TlInS_2<S>$  проявляет все особенности, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков, представлялось интересным изучение электрических свойств этих кристаллов в области устойчивого релаксорного состояния.

На Рис.3 представлена температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  кристалла  $TlInS_2<S>$  в направлении перпендикулярном естественным слоям кристалла. На зависимости Арренусовых координат  $\ln \sigma$  от температуры наблюдается длинный линейный участок выше температуры 216К. Линейная температурная зависимость является типичной для зонной проводимости полупроводников. Из наклона кривой была определена энергия активации  $E_a \approx 0,2эВ$ . При температуры ниже 216К энергия активации проводимости не имела постоянного наклона и непрерывно уменьшалась с уменьшением температуры вплоть до 167К. Именно в этом температурном интервале кристалл  $TlInS_2<S>$  находится в релаксорном состоянии.



**Рис.3.**

Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  кристалла  $TlInS_2<S>$ .



**Рис.4.**

Низкотемпературная проводимость  $\sigma$  кристалла  $TlInS_2<S>$  в координатах Мотта.

Проводимость подобного типа, когда энергия активации монотонно уменьшается с температурой, осуществляется прыжками носителей заряда по

состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Она имеет термоактивационный характер и может быть описана законом Мотта [7]:

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{E_a}{kT}\right)^{1/4}\right] \text{ или } \sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \quad (1)$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана, где

$$T_0 = \frac{16}{N_F \cdot k \cdot a^3}, \quad (2)$$

здесь  $a$  – среднее расстояние между центрами локализации,  $N_F$  – плотность состояний вблизи уровня Ферми.

Результаты измерений проводимости в интервале температур 216-167К дают

линейную зависимость  $\ln\sigma$  от  $(1/T)^{1/4}$  (Рис.4). По наклону графика  $\ln\sigma\left(\frac{1}{T^{1/4}}\right)$  можно

определить как  $T_0=2,8 \cdot 10^7\text{К}$ . Радиус локализации  $a$ , был взят равным  $14\text{\AA}$  по аналогии с GaS [8]. Плотность состояния определена как  $N_F=2,6 \cdot 10^{19} \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Длину прыжков  $R$  при любой температуре можно найти как:

$$R = \frac{3}{8} a T_0^{1/4} T^{-1/4}. \quad (3)$$

При  $T=183\text{К}$ ,  $R \approx 63\text{\AA}$ ;  $T=194\text{К}$ ,  $R \approx 57\text{\AA}$ . Средняя длина прыжка  $R_{cp} = \frac{R_1 + R_2}{2} = 60 \text{\AA}$ .

Средняя длина прыжка  $R$  превышает среднее расстояние между локализованными состояниями  $a$ :  $R_{cp}/a \sim 4$ . Разность между энергиями состояний  $\Delta E$  вблизи уровня Ферми можно определить по формуле:

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}, \quad (4)$$

которая оказалась равной  $\Delta E=0,05 \text{эВ}$ . Концентрацию глубоких ловушек в кристалле  $\text{TlInS}_2\langle\text{S}\rangle$  также можно определить по формуле:

$$N_t = N_F \Delta E = 1,34 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}.$$

Таким образом, в кристалле  $\text{TlInS}_2$ , отожженном в среде серы, фазовые переходы сильно размываются, а кристалл становится типичным сегнетоэлектриком со смешанной сегнетодипольной фазой с сосуществованием ближнего и дальнего полярного порядка.

1. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, И.Ш.Садыхов, *ФТТ*, **45** (2003) 1085.
2. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, В.А.Алиев, *ФТТ*, **45** (2003) 1067.
3. A.Sardarli, I.M.Filanovsky, R.M.Sardarli, O.A.Samedov, I.Sh.Sadigov, A.I.Aslanov, *Proceedings of International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems. Banff, Alberta, Canada, July 20 to July 23, (2003)* 159.
4. A.Sardarli, I.M.Filanovsky, R.M.Sardarli, O.A.Samedov, I.Sh.Sadigov, A.I.Aslanov, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM)*, **5** (2003) 276.
5. R.M.Sardarli, O.A.Samedov, I.Sh.Sadigov, *Ferroelectrics*, **298** (2004) 275.
6. T.C.Lubensky, *Phys.Rev.*, **B11** (1975) 3573.
7. Н.Мотт, Э.Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир*, (1974) 472.
8. V.Augelli, C.Manfredott, R.Hurri, R.Piccolo, L.Vasanelli, *Nuovo Cimento*, **38** (1977) 327.

**TlInS<sub>2</sub> KRİSTALLARIN RELAKSOR XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

**R.M.SƏRDARLI, O.Ə.SƏMƏDOV, A.İ.NƏCƏFOV, B.Sh.SADİGOV, E.Ə.ZEYNALOVA  
\*T.Q.MƏMMƏDOV**

Kükürdün mühitində tablanan TlInS<sub>2</sub> kristalının dielektrik, piroelektrik və elektrik xassələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu kristal relaksor-seqnetoelektriklərə aiddir. Foqel-Fulçer temperaturu  $T_f=167\text{K}$ , aktivasiya enerjisi  $E_a=0,2\text{eV}$ , sıxlıq halı  $N_f=2,6\cdot 10^{19}\text{eV}^{-1}\text{sm}^{-1}$ , sıçrayışın orta uzunluğu  $R=60\text{E}$  və dərin tutmaların konsentrasiyası  $N_t=1,34\cdot 10^{18}\text{sm}^{-3}$  təyin olunmuşdur.

**RELAXOR PROPERTY OF TlInS<sub>2</sub><S>**

**R.M.SARDARLI, O.A.SAMEDOV, A.I.NADJAFOV, B.Sh.SADIGOV,  
E.A.ZEYNALOVA, \*T.G.MAMEDOV**

Dielectric, piezoelectric and electric properties of TlInS<sub>2</sub> crystal burnt in sulfur medium were studied. This crystal was shown to concern to the relaxor-ferroelectric. Fogel-Fulcher temperature  $T_f=167\text{K}$ , activation energy  $E_a=0,2\text{eV}$ , density of states  $N_f=2,6\cdot 10^{19}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , middle length of jump  $R=60\text{Å}$  and concentration of deep trapping  $N_t=1,34\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$  were determined.

Редактор: Б.Аскеров