

**ДИНАМИКА РЕШЕТКИ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$**

MİRHASAN YU.SEYİDOV^{*,*}, RAUF A.SULEYMANOV^{*,***}, FERİD SALEHLİ^{**},
T.Г.МАМЕДОВ^{***}, P.A.ХАМОЕВ^{***}**

** Department of Physics, Gebze Institute of Technology
41400, Gebze, Kocaeli, Turkey*

*** Istanbul Technical University, Maslak
34469, Istanbul, Turkey*

**** Институт физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, Азербайджан*

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости смешанных кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ в интервале температур, охватывающих точки структурных фазовых переходов (ФП) в них. Установлено, что изовалентное замещение S на Se в анионной подрешетке кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ смещает температуры ФП T_i и T_c в область низких температур с одновременным уменьшением температурного интервала существования несоизмеримой (INC) фазы. Построена фазовая $T-x$ диаграмма исследуемых кристаллов и определены координаты критической точки (типа точки Лифшица), в которой сливаются линии $T_i(x)$ и $T_c(x)$ на фазовой диаграмме. Вид фазовой $T-x$ диаграммы смешанных кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ анализируется в рамках феноменологической модели “виртуального” кристалла.

ВВЕДЕНИЕ

Изоморфное замещение атомов S на Se в анионной подрешетке слоистого кристалла $TlInS_2$ приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов [1]. Наиболее изученным среди соединений указанного ряда является слоистый кристалл $TlInS_2$, относящийся к классу сегнетоэлектриков–полупроводников, в котором с понижением температуры реализуется сложная последовательность структурных ФП. Структурными исследованиями [2] доказано, что при температуре $T_i \sim 216$ К в $TlInS_2$ имеет место ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы, описываемой пространственной группой (ПГ) симметрии C_{2h}^6 , в INC–фазу. ФП в INC–фазу обусловлен конденсацией мягкой моды в точке бриллюэновской зоны с координатой $q_i = (\delta; \delta; 0.25)$, где δ – параметр несоизмеримости ($\delta = 0.012$ в точке T_i). При $T_c \sim 201$ К δ – скачком обращается в нуль и кристалл переходит в полярную соизмеримую фазу с четверным объемом элементарной ячейки и с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя. Симметрия низкотемпературной полярной фазы, а также температурный ход параметра δ в пределах INC-фазы, несмотря на многочисленные попытки, до настоящего времени экспериментально не выявлены. Согласно данным теоретико–группового анализа [3], ПГ-симметрии низкотемпературной сегнетофазы $TlInS_2$ является C_2^3 , а INC фазы–суперпространственная группа $P_{1\bar{1}}^{c2/m}$ с сохранением точечной группы симметрии C_{2h} . Заметим, что ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы C_{2h}^6 в низкосимметричную, отвечающий волновому вектору $q_c = (0; 0; 0.25)$ может быть также реализован по симметричной схеме $C_{2h}^6 \rightarrow S_2^1$. Однако фаза с ПГ симметрией S_2^1 не может быть сегнетоэлектрической, хотя и может отличаться антисегнетоэлектрическими свойствами.

Из совокупности экспериментальных данных, полученных исследованием температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) [4,5], коэффициентов поглощения и скоростей ультразвуковых волн [6], оптических [7,8] и

термодинамических [9] характеристик $TlInS_2$ однозначно установлено, что помимо температурных точек T_i и T_c вышеуказанные физические параметры $TlInS_2$ обнаруживают аномальное поведение и при иных температурах, которые, очевидно, следует связывать с ФП. В частности, как видно из Рис.1(a,b), температурная зависимость ε и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) $TlInS_2$ при атмосферном давлении характеризуется аномальным поведением при температурах $\sim 206K$, $\sim 204K$ и в интервале $\sim 195 \div 199K$, никак не отождествляемым структурными исследованиями.

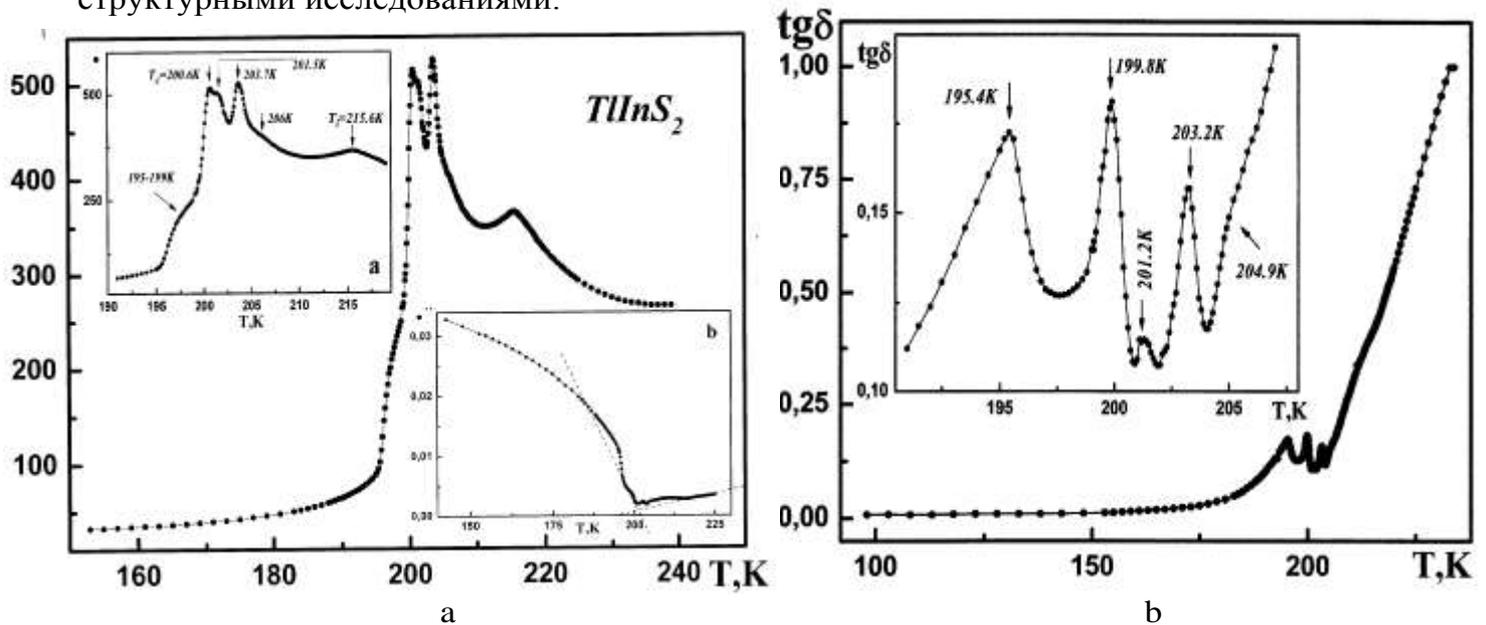


Рис.1.

а-Температурная зависимость ε $TlInS_2$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а- в более крупном масштабе аномальное поведение $\varepsilon(T)$ в окрестности точек структурных ФП; б- зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ $TlInS_2$.

б-Температурная зависимость $tg\delta$ $TlInS_2$ в широком температурном диапазоне, включающем точки структурных ФП. На вставке – в более крупном масштабе аномальное поведение $tg\delta(T)$ окрестности ФП.

Приведем основные результаты имеющихся в литературе работ, в которых обсуждены возможные механизмы возникновения вышеуказанных аномалий. В [4] развита модель, опирающаяся на концепцию спонтанного “расщепления” ФП INC -соизмеримая сегнетоэлектрическая фаза на две близлежащие по температуре ($T_{c1} \sim 201K$ и $T_{c2} \sim 204K$) соизмеримые фазы, причем ПГ симметрией, “вклиненной” фазы, устойчивой в температурном интервале $\sim 201K \div 204K$, является S_2^1 . При этом, аномалию при $\sim 206K$ следует рассматривать как температурную точку смены INC -фаз, каждая из которых связана с соизмеримыми фазами при $T_{c1} \sim 201K$ и $T_{c2} \sim 204K$.

Согласно другой модели, предложенной в [10, 11], наблюдаемые на опыте особенности в температурном поведении ε и упругих характеристик $TlInS_2$ можно объяснить и аналитически описать, если предположить существование в окрестности $\sim 204K$ несоизмеримо-несоизмеримого (INC - INC) ФП. Такой подход предполагает следующую нетривиальную схему последовательности ФП в $TlInS_2$: при $T_i \sim 216K$ реализуется ФП из высокотемпературной парафазы в $INC-1$ фазу, устойчивую в интервале $\sim 204K \div \sim 216K$; при $T_{ii} \sim 204K$ имеет место $INC-1 \rightarrow INC-2$ ФП, причем $INC-2$ устойчива в интервале $\sim 201K \div \sim 204K$ и отличается от $INC-1$ особым топологическим устройством фазовых солитонов и, наконец, при $T_c \sim 201K$ происходит ФП $INC-2 \rightarrow$ соизмеримая сегнетоэлектрическая фаза. При этом предполагается, что источником существенного искажения фазовой диаграммы $TlInS_2$ в области устойчивости INC -фазы являются различного рода внутрикристаллические поля (как электрической, так и механической природы),

возникающие из-за наличия в структуре $TlInS_2$ неконтролируемой примеси, структурных дефектов, микротрещин, а также сдвиговых деформаций, генерируемых в области температур структурных ФП как вследствие нарушенной стехиометрии состава $TlInS_2$ (роль структурных неоднородностей в окрестности ФП подробно изучена в [12]), так и сопровождающих температурную эволюцию INC-волны модуляции (солитонная решетка) [13].

В [14] для объяснения сочетающихся в одном кристалле $TlInS_2$ свойств собственных (наличие в колебательном спектре $TlInS_2$ сегнетоэлектрической мягкой моды с точкой Кюри $T_c \sim 201\text{K}$ [15], выполнимость закона Кюри–Вейсса [4,5,16]) и несобственных (мультипликация элементарной ячейки [2]) сегнетоэлектриков выдвинута “двухподрешеточная” модель последовательности структурных ФП в $TlInS_2$. Авторы [14] предполагают, что в $TlInS_2$ независимо друг от друга реализуется ФП в собственную и в несобственную сегнетоэлектрические фазы, причем в точке ФП $T_{i1} \sim 216\text{K}$ возникает несоизмеримость типа- I по классификации [17], связанная с несобственным сегнетоэлектрическим ФП при $T_{c1} \sim 204\text{K}$, а при $T_{i2} \sim 206\text{K}$ несоизмеримость типа-II по классификации [17], связанная с собственным сегнетоэлектрическим ФП при $T_{c2} = 201\text{K}$. В [18,19] указанные ФП связаны механизмом триггерного ФП.

В настоящей работе с целью изучения влияния изовалентного замещения атомов S на Se в анионной подрешетке кристаллов изоморфного ряда $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ на температуры ФП были осуществлены исследования температурных зависимостей ϵ и $tg\delta$ твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ при различных значениях индекса x . Целесообразность таких исследований связана со следующими обстоятельствами. В работе [20] приведена фазовая p – T диаграмма слоистого кристалла $TlInS_2$. Как следует из [20], рост гидростатического давления приводит к линейному смещению температур ФП $T_i \sim 216\text{K}$, $T \sim 204\text{K}$ и $T_c \sim 201\text{K}$ в область более высоких значений с

различными барическими коэффициентами: $\frac{dT_i}{dp} = 58.8 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$, $\frac{dT}{dp} = 51.1 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$ и $\frac{dT_c}{dp} = 48.9 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$, что соответствует уширению температурного интервала

существования INC-фазы по мере роста p . Экстраполяция линий ФП $T_i(p)$ и $T_c(p)$ в область отрицательных давлений позволяет определить координаты “виртуальной” критической точки, в которой пересекаются линии $T_i(p)$ и $T_c(p)$. Оказалось, что INC-фаза на фазовой p – T диаграмме $TlInS_2$ не должна наблюдаться при отрицательном гидростатическом давлении (всестороннем расширении [21]) порядка $1.8 \div 1.6 \text{GPa}$, а ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу должен иметь место при температуре (с учетом абсолютной погрешности измеряемых величин), принадлежащей интервалу $\sim 160\text{K} \div \sim 170\text{K}$. С другой стороны, в [1] представлены результаты концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки смешанных кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Из полученных данных следует, что периоды кристаллической решетки $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ практически линейно возрастают с ростом x при переходе от $TlInS_2$ к $TlInSe_2$. Легко рассчитать, что введение $1 \text{mol}\% \text{Se}$ в кристаллическую структуру $TlInS_2$ аналогично действию отрицательного давления

[21] величиной $p = \left| \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\chi} \right)_T \right| \approx 0.4 \text{GPa}$ (здесь $V \sim 181 \text{\AA}^3$ - объем элементарной ячейки

$TlInS_2$; $\Delta V \approx 3 \text{\AA}^3$ - увеличение объема элементарной ячейки $TlInS_2$ при изовалентном замещении $1 \text{mol}\% \text{S}$ на S [1]; $\chi \sim 5 \cdot 10^{-3} (\text{GPa})^{-1}$ - коэффициент изотермической сжимаемости $TlInS_2$ при 300K [22]). В области $x \sim 70 \div 75 \text{mol}\%$ на концентрационных

зависимостях периодов элементарной ячейки $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ наблюдаются особенности, обусловленные изменением симметрии исходной моноклинной структуры исследуемых кристаллов. Установлено, что на селенидном конце интервала концентраций, т.е. при $\sim 70 \leq x \leq 100 \text{ mol\%}$, соединения $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ кристаллизуются в тетрагональной решетке с ПГ симметрии D_{4h}^{18} [1].

Таким образом, анионное изовалентное замещение S на Se в сульфидном ряду системы твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ действует противоположно всестороннему сжатию кристаллической решетки $TlInS_2$ и позволяет изучить особенности ФП в этом соединении с ростом постоянных кристаллической решетки, т.е. под действием так называемого “отрицательного химического” давления [23].

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Синтез и выращивание кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ осуществлялось на основе модифицированного метода Бриджмена–Стокбаргера непосредственным сплавлением стехиометрического количества исходных компонент высокой степени чистоты в откаченных до 10^{-4} mbar кварцевых ампулах. Общий вес шихты составлял $50 \div 60 \text{ г}$. Выращивание проводилось в двухтемпературной печи при температуре горячей зоны $1000 \div 1050^\circ\text{C}$ и холодной зоны $800 \div 900^\circ\text{C}$ в течении $\sim 120 \div 150$ часов. Нами были получены достаточно совершенные монокристаллы с хорошей огранкой. С увеличением содержания Se цвет кристаллов менялся от светло–оранжевого–желтого ($TlInS_2$) до серебристо–черного ($TlInSe_2$). Для исследований использовались специально подобранные образцы в форме пластин толщиной $2 \div 3 \text{ мм}$ и площадью $9 \div 12 \text{ мм}^2$. В качестве электрических контактов использовалась электропроводящая серебряная паста.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости измерялась с помощью моста переменного тока на частоте 1 kHz . Образец во время измерений находился в парах азота внутри криостатной системы. Измерения проводились в динамическом режиме со скоростью изменения температуры 0.1 K/min вблизи от точек и 0.5 K/min вдали от них. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 10^{-2} \text{ K}$. Образец в начале измерений охлаждался до температуры жидкого азота и выдерживался при этой температуре в течении $\sim 20 \text{ min}$.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В работах [3,10,11] в рамках модели несобственного сегнетоэлектрика с промежуточной по температуре INC–фазой развита термодинамическая теория Ландау для описания последовательности структурных ФП в $TlInS_2$, основанная на исследовании разложения термодинамического потенциала в ряд по компонентам двухкомпонентного параметра порядка (ПП), представляющего собой базис одного из двух физически неприводимых представлений ПГ–симметрии C_{2h}^6 исходной парафазы со звездой $\kappa = \frac{1}{4} c^*$, допускающий градиентный инвариант Лифшица.

Следуя вышеуказанной постановке задачи, запишем выражение для термодинамического потенциала $TlInS_2$ в виде разложения в ряд по степеням ПП и его пространственным производным (в приближении постоянной амплитуды $\frac{dp}{dz} = 0$ [24–26]), дополнив его упругой энергией и энергией взаимодействия ПП с деформациями, возникающими при расширении кристаллической решетки за счет действия отрицательного химического давления

$$F(z) = \frac{1}{L} \int_0^L f(z) dz,$$

где $f(z) = f_1(z) + f_2(z)$,

$$f_1(z) = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 + \frac{\beta_1}{6} \rho^6 + \frac{\beta_2}{8} \rho^8 - \sigma \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right) + \frac{\delta}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \frac{\gamma}{8} \rho^8 \cos 8\varphi, \quad (1)$$

$$f_2(z) = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} (1 + h_{ij} \rho^2) u_{ii} u_{jj} + \sum_i b_i u_{ii} \rho^2 + \sum_i u_{ii} \sigma_{ii} + \sum_i r_i u_{ii} \rho^2 \cdot \frac{d\varphi}{dz}. \quad (2)$$

В (1) ρ и φ – полярные координаты (амплитуда и фаза, соответственно) на плоскости компонент ПП [3,10,11], u_{ii} и σ_{ii} – соответствующие компоненты тензоров упругих деформаций и механических напряжений (в обозначениях Фойхта: $1 \rightarrow xx, 2 \rightarrow yy, 3 \rightarrow zz$), C_{ij} – упругие постоянные $TlInS_2$ вблизи температуры ФП исходная-INC–фаза, со стороны высокотемпературной параэлектрической фазы, L – характерная длина образца вдоль направления z (индексы даны в моноклинной установке $x=a, y=b, z=c$). Как обычно, предполагаем линейную температурную зависимость только одного коэффициента $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$; остальные коэффициенты постоянны и положительны [3,10,11,24-26].

Из оценок, проведенных нами обработкой рентгеноструктурных данных, представленных в [1], следует, что изовалентное замещение S на Se в области $0 \leq x \leq 30 \text{ mol.}\%$ сопровождается возникновением в кристаллической структуре $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ упругих деформаций $u_{xx} \sim (2.2 \div 2.3) \cdot 10^{-2}$, $u_{yy} \sim (1.8 \div 2.3) \cdot 10^{-2}$, $u_{zz} \sim (2.3 \div 2.5) \cdot 10^{-2}$. Следовательно, в первом приближении можно считать, что $u = u_{xx} \approx u_{yy} \approx u_{zz}$, т.е. замена ионов S на Se в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ сопровождается всесторонним расширением исходной элементарной ячейки $TlInS_2$. В таком случае, $\sigma_{jj} = p$ [21,27] – упругая сила, сопряженная деформации u . Кроме того, в (2) пренебрегаем инвариантами типа $h_i \rho^2 u^2$ из-за малости деформаций, а также членами, характеризующими Пуассоново сжатие решетки за счет всестороннего расширения. Тогда из (2) получим

$$f_2(z) = \frac{1}{2} C u^2 + B u \rho^2 + 3 p u + R \rho^2 u \cdot \left(\frac{d\varphi}{dz} \right), \quad (3)$$

где $C = (C_{11} + C_{22} + C_{33})$ – коэффициент, имеющий смысл модуля всестороннего

расширения [27], $B = \sum_i b_i$ и $R = \sum_i r_i$ – постоянные разложения термодинамического потенциала. Применение стандартной процедуры для анализа термодинамического потенциала (1) (как обычно принято в теории Ландау [24-26], пренебрегаем инвариантами порядка выше четвертого, как несущественных, считая $\beta_1 = \beta_2 = 0$), сводящееся к решению уравнений, возникающих из условия минимума термодинамического потенциала по отношению к компонентам параметра порядка приводит к следующим соотношениям

$$\rho^6 = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\sigma^2}{|\gamma| \delta} \cdot \frac{k^2}{E(k)}, \quad (4)$$

$$\alpha = -\frac{\beta}{2} \rho^2 + \frac{\pi^2}{8} \frac{\sigma^2}{\delta} \left[\frac{2 \cdot (2 - k^2)}{E^2(k)} - \frac{3}{E(k) \cdot K(k)} \right], \quad (5)$$

$$F = -\beta \rho^4 + \frac{\sigma^2}{\delta} \rho^2 \left\{ \frac{3 \cdot (2 - k^2)}{E^2(k)} - \frac{6}{E(k) K(k)} \right\}, \quad (6)$$

где $K(k)$ и $E(k)$ – полные эллиптические интегралы первого и второго рода с модулем k ($0 \leq k \leq 1$) [28]. Исходная параэлектрическая фаза теряет устойчивость в

точке $\alpha_0 = \sigma^2/\delta$ ($k \rightarrow 0$, $K(k) = E(k) \approx \pi/2$ [28]), которой соответствует волновой вектор INC -модуляции $q_i = \sigma/\delta$. Точка ФП в C -фазу определяется из условия равенства термодинамических потенциалов (6), записанных для INC - и C -фаз ($k \rightarrow 1$, $K(k) \approx 1/2 \ln(16/(1-k^2))$, $E(k) \approx 1$ [28]). После несложных преобразова-

ний получим $\alpha_c = -\beta \left[\pi^2 \sigma^2 / 2|\gamma|\delta \right]^{1/3}$. Учет (3) приводит только лишь к перенормировке коэффициентов α и σ в формулах (4)–(6). Принимая во внимание линейную зависимость p от x для системы твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, где μ - величина, равная $0.4 \text{ GPa/mol.}\%$ получим

$$\alpha^* = \alpha + \alpha_x x \quad \sigma^* = \sigma - \sigma_x x, \quad (7)$$

В (7) $\alpha_x = 3B\mu/C$ и $\sigma_x = 3R\mu/C$. Подставляя (7) в выражения для α_0 и α_c , получим следующие формулы для концентрационной зависимости температур ФП в INC - и C -фазы в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$

$$T_i(x) = \frac{1}{\alpha_T} \left(T_{0i} + \alpha_0 - \alpha_x x - 2\sigma_x q_0 x + \frac{\sigma_x^2}{\delta} x^2 \right), \quad (8)$$

$$T_c(x) = \frac{1}{\alpha_T} \left(T_{0c} - \alpha_x x - \beta \left(\frac{\pi^2}{2|\gamma|} \right)^{1/3} \left[\alpha_0 - 2\sigma_x q_0 x + \frac{\sigma_x^2}{\delta} x^2 \right]^{1/3} \right). \quad (9)$$

Отметим, что условие применимости решения Дзялошинского [24–26] (условие слабой анизотропии), применимое к потенциалу (1), требует, чтобы

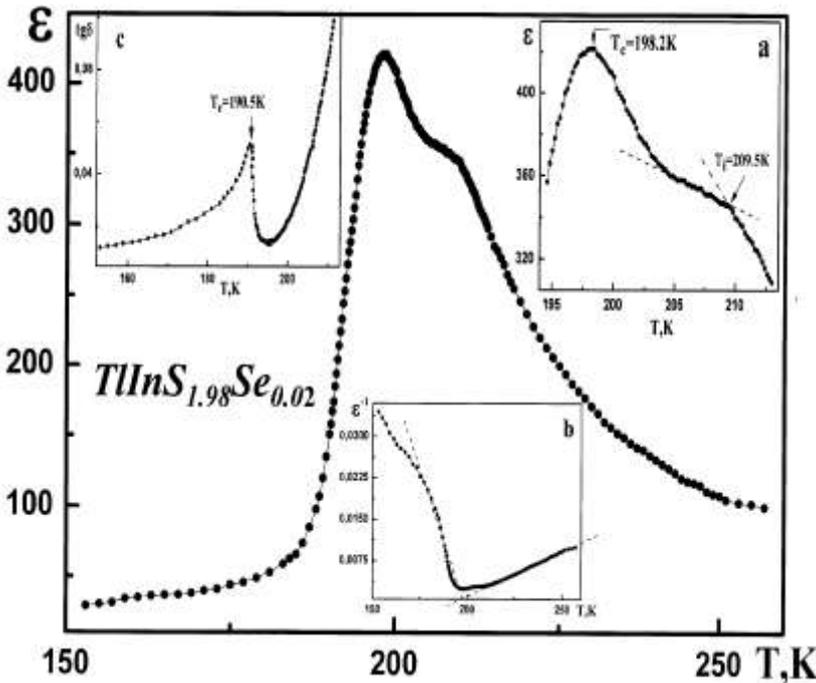
отношение $|\gamma|\alpha_0^2/32\beta^3 \ll 1$. Это означает, что коэффициент перед квадратной скобкой в (9) – величина достаточно большая [24] для того, чтобы им можно было бы пренебречь. Кроме того, фигурирующую в формулах (8) и (9) величину σ_x следует рассматривать, как перенормированную компоненту волнового вектора INC -модуляции $q_i^* = (\sigma - \sigma_x x)/\delta$, индуцированную допированием (всесторонним расширением).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На Рис.2–Рис.4 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, обратной диэлектрической проницаемости (ϵ^{-1}) и тангенса угла диэлектрических потерь для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ при $x=1,2,4 \text{ mol.}\%$, соответственно, измеренные на частоте 1kHz вдоль плоскости слоя кристаллов в режиме нагрева образцов. Видно, что кривые $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ в изученной системе твердых растворов имеют качественно подобный вид во всем исследованном температурном диапазоне. Диэлектрические измерения в образцах составов $TlInS_{1.98}Se_{0.02}$, $TlInS_{1.96}Se_{0.04}$ и $TlInS_{1.92}Se_{0.08}$ выявили монотонное смещение температур аномалий на кривой $\epsilon(T)$, связываемых с точками структурных ФП при T_i и T_c , в область более низких температур по сравнению с $TlInS_2$ с ростом концентрации Se . Как следует из Рис.2–Рис.4 (вставки a), повышение содержания Se приводит к существенной трансформации формы аномалии на кривой $\epsilon(T)$ $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4 \text{ mol.}\%$, соответствующей ФП в INC -фазу: аномалия в виде четко выраженного максимума в исходном соединении $TlInS_2$ (Рис.1а) трансформируется в аномалию в виде излома, которая все больше спрямляется с ростом индекса допирования x . При этом, ФП в INC -фазу для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4 \text{ mol.}\%$ наблюдается при температуре $T_i=209.5\text{K}$, 204K и 185.7K , соответственно.

Наиболее существенной особенностью кривых $\epsilon(T)$ $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4 \text{ mol.}\%$, представленных на Рис.2–Рис.4, является отсутствие дополнитель-

ных аномалий на $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ в области $\sim 206K$, $\sim 204K$ (внутри INC -фазы), а также в интервале $\sim 195\div 199K$. Как было указано во введении, предположительно аномалии в окрестности вышеуказанных температур на кривых $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ номинально чистого образца $TlInS_2$ (вставка a на Рис.1(a) и Рис.1(b)) обусловлены вкладом электронной (дефектной или примесной) подсистемы в диэлектрические свойства $TlInS_2$ из-за тесной взаимосвязи диэлектрических и полупроводниковых свойств, присущих соединениям семейства $A^3B^3C_2^6$ [4,5,29-31]. Отсутствие указанных аномалий на температурной зависимости ε и $tg\delta$ $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ всего лишь при замещении $1mol.\%$ S на Se в анионной подрешетке кристалла, следует рассматривать как некое косвенное экспериментальное подтверждение предполагаемого факта. Поскольку S и Se являются близкими по химической



природе изовалентными атомами, то, по-видимому, механизм электронно-фононного взаимодействия и нестандартный вклад электронной подсистемы в диэлектрические свойства исследуемых объектов должен иметь более сложный характер, чем допускаемый в рамках общепринятой модели для сегнетоэлектриков-полупроводников [32,33].

Рис.2.

$\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.98}Se_{0.02}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а – в более крупном масштабе аномальное поведение $\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.98}Se_{0.02}$ в окрестности точек структурных ФП; б – $\varepsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.98}Se_{0.02}$; в – $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.98}Se_{0.02}$.

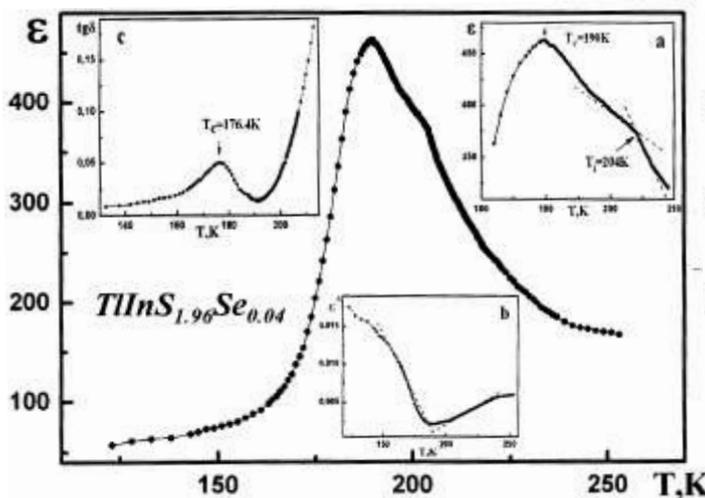


Рис.3.

$\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.96}Se_{0.04}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а – в более крупном масштабе аномальное поведение $\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.96}Se_{0.04}$ в окрестности точек структурных ФП; б – $\varepsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.96}Se_{0.04}$; в – $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.96}Se_{0.04}$.

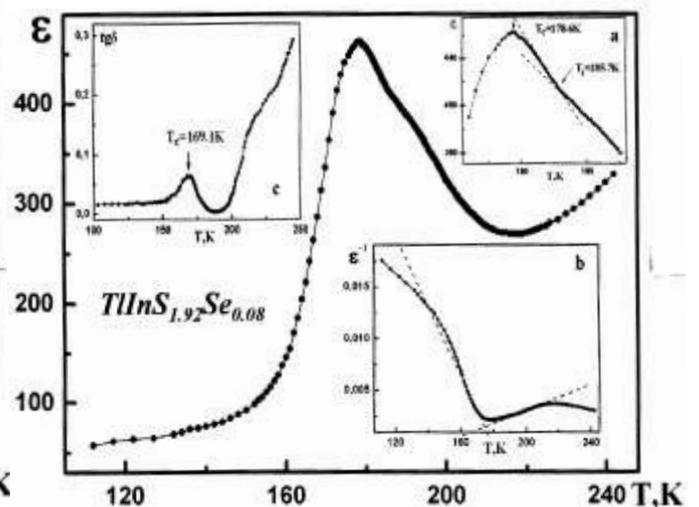


Рис.4.

$\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.92}Se_{0.08}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а – в более крупном масштабе аномальное поведение $\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.92}Se_{0.08}$ в окрестности точек структурных ФП; б – $\varepsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.92}Se_{0.08}$; в – $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.92}Se_{0.08}$.

Из Рис.2–Рис.4 также видно, что и температура ФП в сегнетоэлектрическую C -фазу, определяемая по положению максимума на кривой $\varepsilon(T)$ для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4mol.%$, смещается в сторону низких температур с ростом индекса допирования x . (То, что данный максимум связан с сегнетоэлектрическим ФП, подтверждается наличием максимума на температурной кривой тангенса угла диэлектрических потерь (вставка c к Рис.2- Рис.4), немного смещенного по шкале температур от соответствующего положения максимума на кривой $\varepsilon(T)$ в сторону меньших значений – такое поведение характерно для сегнетоэлектриков [34].) При этом ФП в сегнетоэлектрическую C -фазу для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4mol.%$ имеет место при температуре $T_c=198.2K$, $190K$ и $178.6K$, соответственно. Отметим также, что замещение серы селеном существенно не влияет на абсолютную величину ε и $tg\delta$ в максимуме при T_c , которая для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4mol.%$ составляет приблизительно $430\div 460$ и $0.5\div 0.6$, соответственно (для $TlInS_2$ указанные величины в окрестности T_c соответственно равны 511 и 0.18 (Рис.1(a,b)).

Анализ экспериментальных данных показывает, что при замещении атомов S на Se в анионной подрешетке $TlInS_2$ концентрационная скорость понижения температур ФП T_i и T_c для составов $0 < x < 5mol.%$ составляет (-9.52) и $\frac{dT_c}{dx} = -6.52K/mol.%$, соответственно, что свидетельствует о сужении промежуточной INC -фазы с ростом индекса допирования x . Поэтому следует ожидать наличие критической точки, типа точки Лифшица, на фазовой диаграмме кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ вблизи $x \sim 5mol.%$.

На вставках b к Рис.1(a), Рис.2, Рис.3 и Рис.4 представлены температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости для кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=0,1,2,4mol.%$, соответственно. Как следует из этих рисунков, в относительно широком интервале температур со стороны высокотемпературной параэлектрической фазы диэлектрическая проницаемость в изученной системе твердых растворов следует закону Кюри–Вейсса, при этом величина константы Кюри–Вейсса для составов с $x=0,1,2,4mol.%$ составляет $C_+=9.5 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$, $10.2 \cdot 10^3$ и $11.8 \cdot 10^3 K$, соответственно. В тоже же время, обратная диэлектрическая проницаемость для $TlInS_2$ в сегнетоэлектрической C -фазе меняется нелинейно в зависимости от $(T_c - T)$ со степенью больше единицы, и только в небольшом температурном интервале $\sim 5K$ поведение $\varepsilon(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса с постоянной Кюри–Вейсса $C_-=1.05 \cdot 10^3 K$. Для составов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=1,2,4mol.%$ температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической фазе (в достаточно широком температурном диапазоне $\sim 30K$ ниже T_c) удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью для закона Кюри–Вейсса c , а отношение коэффициентов Кюри C_+/C_- для кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $x=0,1,2,4mol.%$, составляет ~ 9 , ~ 6.1 , ~ 3.3 и ~ 3.9 , соответственно.

Диэлектрические измерения на образцах $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ состава $x=5,10 mol.%$ приведены на Рис.5 и Рис.6. Видно, что температурные зависимости $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ различаются не очень сильно. Из Рис.5 и Рис.6 также видно, что форма кривых $\varepsilon(T)$ для составов $x=5,10mol.%$ имеет практически симметричный характер относительно максимума $\varepsilon(T)$, наблюдаемого при температурах $T=166$ и $168K$, соответственно. Кроме того, площадь под максимумом на кривой $\varepsilon(T)$ для образцов $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ характеризуется приблизительно одинаковым значением. Как следует из Рис. 5 и Рис.6, диэлектрическая проницаемость в максимуме для составов с $x=5,10mol.%$ достигает значения ~ 650 и $\sim 730K$, а температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ в достаточно широком интервале температур как выше, так и ниже температуры максимума (вставки a к Рис.5 и

Рис.6) удовлетворительно описывается линейной зависимостью для закона Кюри–Вейсса с постоянной Кюри–Вейсса $C_+ = 17.8 \cdot 10^3$, $16.2 \cdot 10^3$ К, $C_- = 5.23 \cdot 10^3$, $5.27 \cdot 10^3$ К и $C_+/C_- = .42$, 3.1 , соответственно. В тоже же время, каких либо аномалий в виде излома на кривой $\epsilon(T)$ для образцов $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$, которые свидетельствовали бы о существовании ФП параэлектрическая– INC фаза, нами обнаружено не было.

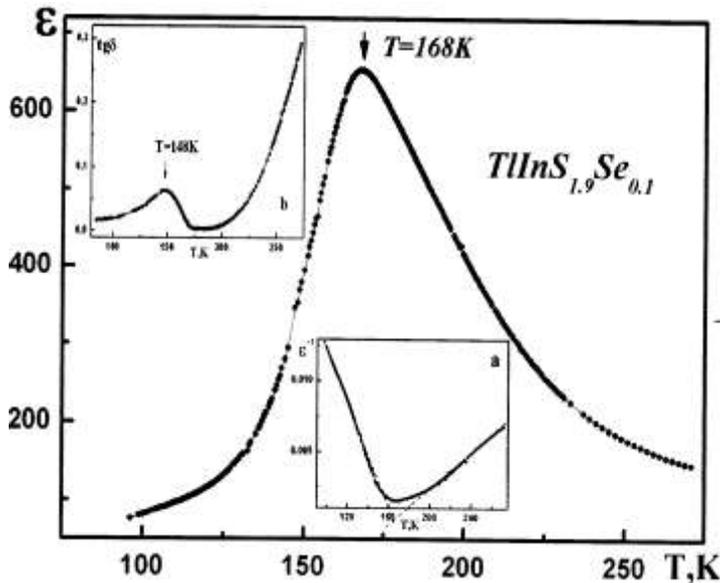


Рис.5.

$\epsilon(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а – $\epsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$; б - $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$.

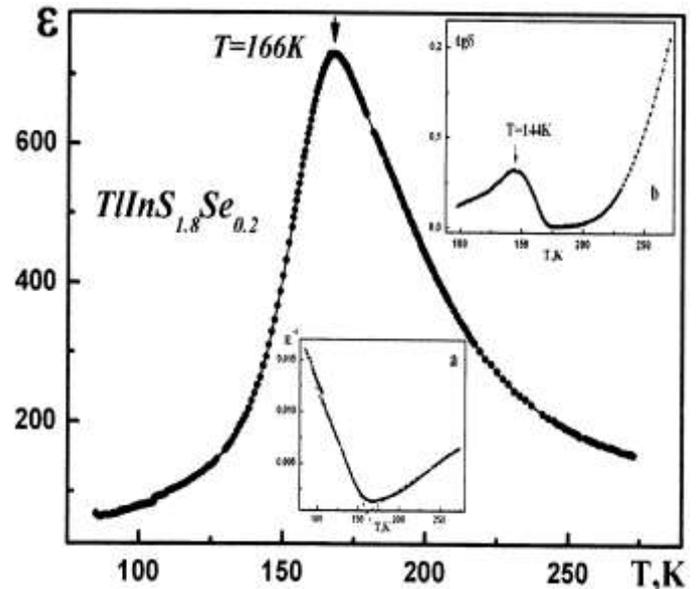


Рис.6.

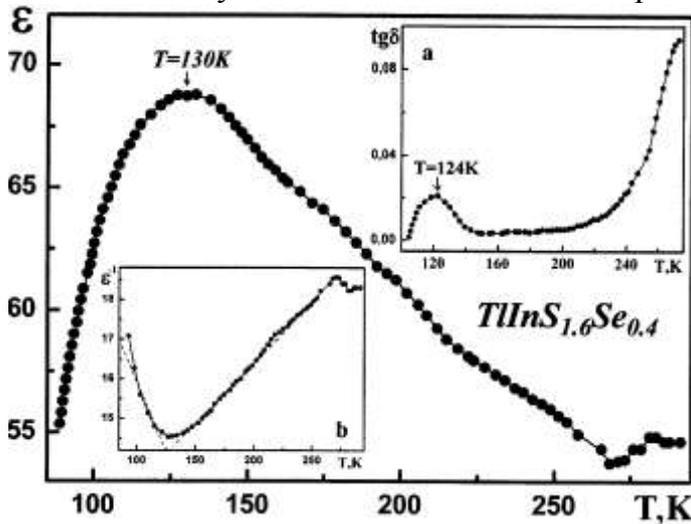
$\epsilon(T)$ $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а – $\epsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$; б - $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$.

Температурная зависимость $tg\delta$ для образцов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ состава $x=5,10mol. \%$, измеренная на частоте 1kHz приведена на вставках *b* к Рис.5 и Рис.6. Видно, что на кривых $tg\delta(T)$ Рис.5 и Рис.6 при температурах 148 и 144К, соответственно, наблюдаются практически одинаковые по форме и абсолютному значению (~ 0.6) максимумы, температурное положение которых несколько смещено от соответствующей аномалии на кривой $\epsilon(T)$ в сторону меньших значений.

Естественно возникает вопрос о природе и роде наблюдаемого ФП в образцах состава $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$. Кажалось бы, что кривая $\epsilon(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ имеет вид, характерный для собственных сегнетоэлектриков, а ФП в сегнетоэлектрическом состоянии должен был бы реализоваться в виде ФП первого рода, близкого ко второму (отношение коэффициентов $C_+/C_- \sim 3$ близко к “закону двойки” Гинзбурга [35]). Однако, некоторые экспериментальные результаты, в частности: 1) не чувствительность диэлектрической проницаемости $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ к внешнему смещающему электрическому полю вплоть до $\sim 20kV/cm$ во всем исследованном температурном интервале; 2) отсутствие петель диэлектрического гистерезиса в электрических полях вплоть до напряжений $\sim 5kV$; 3) отсутствие гистерезиса на температурной зависимости $\epsilon(T)$ при измерениях в режиме нагрев–охлаждение - не позволяют сделать такого вывода. Перечисленные факты, по-видимому, свидетельствуют об отсутствии вклада доменной структуры в диэлектрический отклик кристаллов, хотя отсутствие петель диэлектрического гистерезиса может, в принципе, быть связано с большими значениями коэрцитивных полей.

Хотя в задачи данной работы не входило детальное выяснение природы низкотемпературного ФП в $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$, все же авторы полагают, что индуцированные замещением атомов S на Se в анионной подрешетке $TlInS_2$ дефекты разрушают дальний сегнетоэлектрический порядок. Поэтому, несколько размытый максимум на кривой $\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ может быть связан с ФП в некое стеклоподобное состояние с ближним полярным порядком (типа дипольного или кластерного стекла [36]), что предполагает образование неких полярных (возможно имеющих сегнетоэлектрическую природу) микрокластеров. Альтернативное, но менее вероятное объяснение природы низкотемпературного ФП в $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$ может быть основано на модели ФП второго рода из высокотемпературной параэлектрической фазы (ПГ симметрии C_{2h}^6) в антисегнетоэлектрическое состояние с пространственной группой симметрии S_2^1 , как было указано во введении ([6]).

Результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ представлены на Рис.7. Видно, что зависимости $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ для образца $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ состава $x=20mol. \%$ существенно отличаются от ранее рассмотренных. Как следует из Рис.7,



$\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ при $T=130K$ проходит через асимметричный пологий максимум, достигая абсолютного значения ~ 68 , что на порядок меньше величины ε в максимуме для образцов $TlInS_{1.9}Se_{0.1}$ и $TlInS_{1.8}Se_{0.2}$. $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ также характеризуется низким значением в максимуме ~ 0.02 , наблюдаемом при температуре 124K (вставка a на Рис.7).

Рис.7.

$\varepsilon(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставках: а- $\varepsilon^{-1}(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$; б- $tg\delta(T)$ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$.

Анализ температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ показал (вставка b на Рис.7), что экспериментальные точки $\varepsilon^{-1}(T)$ практически ложатся на прямые линии в достаточно заметных температурных областях ниже и выше $T=130K$. Из расчетов следует, что угловые коэффициенты прямых $\varepsilon^{-1}(T)$ как функции температуры как выше, так и ниже температуры максимума $T=130K$ отличаются в $C_+/C_- \sim 2.25$ раза, что хорошо согласуется для ФП второго рода, при учете поправки на неадиабатичность процесса при измерении диэлектрической проницаемости.

Наконец, на Рис.8 приведены результаты исследования температурной зависимости ε и $tg\delta$ цепочечного кристалла $TlInSe_2$, (ПГ симметрии D_{4h}^{18}), являющемся крайним членом ряда на селенидном конце интервала концентраций в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, измеренные перпендикулярно направлению цепочек на частоте 1kHz в режиме нагревания образца. Заметим, что кривые $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ $TlInSe_2$ публикуются нами впервые. Как видно из Рис.8(а), диэлектрическая проницаемость $TlInSe_2$ характеризуется довольно низкими значениями во всем исследованном температурном диапазоне. Кроме того, на кривой $\varepsilon(T)$ наблюдается “ступенькообразная” аномалия с достаточно медленным спадом, охватывающим температурный диапазон $\sim 113 \div 125K$ (изменение ε на этом температурном интервале составляет ~ 2). Следующий после спада рост диэлектрической проницаемости образца происходит, по-видимому, за счет

подвижных носителей заряда, вносящих вклад в диэлектрический отклик образца. На Рис.8(b) представлены данные о температурном изменении тангенса угла диэлектрических потерь $TlInSe_2$. Как следует из этого рисунка, кривая $tg\delta(T)$ в температурном регионе $\sim 110 \div \sim 125K$ проходит через максимум, достигая пикового значения (~ 0.03) при температуре $T=119.2K$.

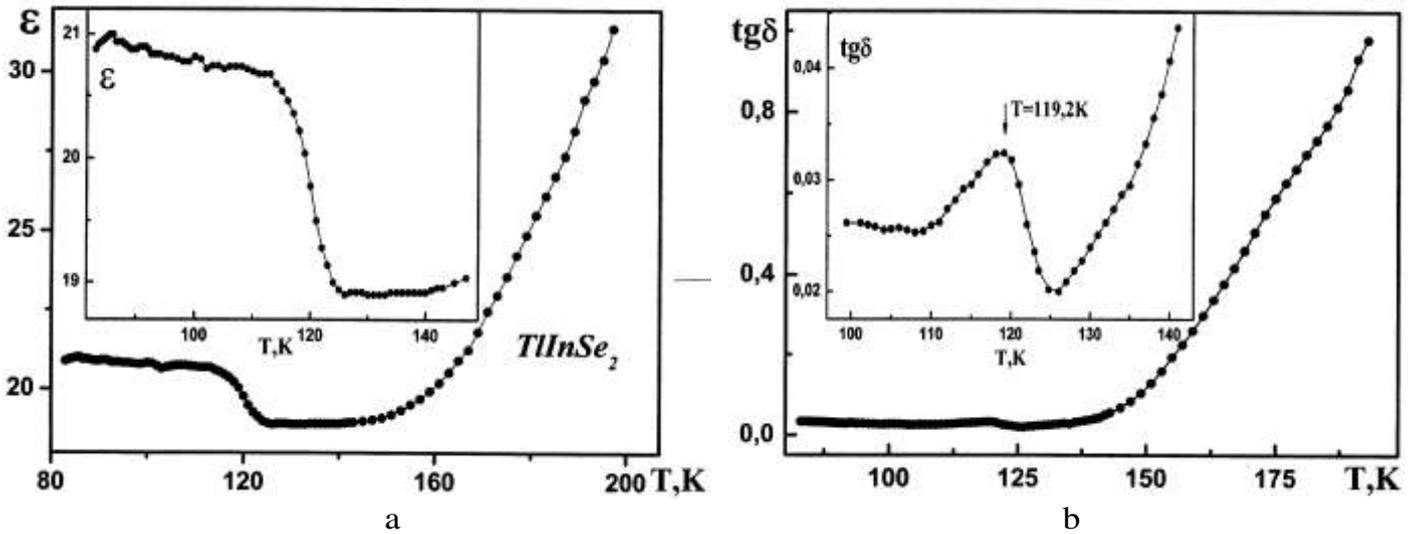


Рис.8.

а - Температурная зависимость $\epsilon TlInSe_2$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz. На вставке в более крупном масштабе аномальное поведение $\epsilon(T) TlInSe_2$ в окрестности точек структурных ФП;
 б - температурная зависимость $tg\delta TlInSe_2$ в широком температурном диапазоне, включающем и точки структурных ФП. На вставке в более крупном масштабе аномальное поведение $tg\delta(T) TlInSe_2$ окрестности ФП.

Специально отметим, что ход всех исследованных в данной работе кривых $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T) TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ был стабильно воспроизводим при многократных повторных измерениях.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На Рис.9(a) представлена концентрационная зависимость температур ФП для системы твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, построенная на основе данных диэлектрических исследований. Видно, монотонное понижение температуры ФП T_i и T_c с различными коэффициентами, обусловленное постепенной заменой ионов S близкими по химической природе ионами Se при сохранении исходной структуры элементарной ячейки $TlInS_2$, сопровождается плавным уменьшением температурного интервала существования INC -фазы. При этом область, ограниченная линиями раздела фаз $T_i(x)$ и $T_c(x)$ и являющаяся областью устойчивости INC -фазы (отмечена на Рис.9 штрихами), полностью исчезает в точке схождения линий ФП на фазовой $T-x$ диаграмме $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ в области концентраций $x \sim 5mol. \%$. Таким образом, изоморфное замещение $S \rightarrow Se$ в анионной подрешетке $TlInS_2$ приводит к реализации на диаграмме состояния $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ критической точки – точки Лифшица, с координатами $x \sim 5mol. \%$ и $T \sim 168K$.

Попытаемся охарактеризовать показанную на Рис.9(a) фазовую диаграмму с точки зрения феноменологической теории. Казалось бы в формулах (8) и (9) следует пренебречь вкладом членов, пропорциональных σ_x как из-за малости самой величины модуля вектора INC -модуляции Q_0 , так и из-за малости его изменения, индуцированного допированием. Например, в [24] теоретически показано, что при воздействии на кристалл гидростатического давления температуры ФП $T_i(p)$ и $T_c(p)$ должны линейно увеличиваться с ростом p , оставаясь,

при этом, практически параллельными друг другу, поскольку основной вклад в зависимости $T_i(p)$ и $T_c(p)$ вносит один и тот же член, пропорциональный $\sim p$. На опыте такая ситуация наблюдается при исследовании влияния гидростатического p давления на температуры ФП $T_i(p)$ и $T_c(p)$ в $TlInS_2$ [20, 37]. Однако, как показывают проведенные исследования, при изовалентном замещении S на Se в анионной подрешетке $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ пренебрегать вкладами членов, пропорциональных σ_x , нельзя. Вклад указанных членов можно легко обнаружить, исследуя поведение кривой разностной температуры $\Delta T(x) = T_i(x) - T_c(x)$, которая с учетом вышесказанного может быть записана в виде

$$\Delta T(x) = \Delta T_0 \left(1 - Ax - Dx^{\frac{2}{3}}\right), \tag{10}$$

где $\Delta T_0 = 1/\alpha_T (T_{0i} - T_{0c})$, а A и D – подгоночные параметры, составленные из коэффициентов разложения термодинамического потенциала (1).

На Рис.9(b) приведена рассчитанная по формуле (10) зависимость разностной кривой $\Delta T(x) = 15 \cdot (1 - 0.018x - 0.085x^{2/3})$ от состава твердого раствора x . Термодинамические параметры в формуле (10) определены в результате оптимальной (методом наименьших квадратов) подгонки разностной кривой $\Delta T(x)$ к опытным данным. Видно, что полученные экспериментальные результаты с удовлетворительной точностью могут быть описаны в рамках развитой феноменологической модели. На термодинамическом языке последнее означает, что изменение макроскопических физических свойств слоистого кристалла $TlInS_2$, обусловленное изоморфным замещением атомов S близкими по природе химической связи атомами Se в анионной подрешетке кристалла [38-42], может быть описано аналогией с “виртуальным” эффектом воздействия всестороннего расширения (“отрицательного химического” давления) на кристаллическую структуру $TlInS_2$. Кроме того, обычно пренебрегаемое в случае действия гидростатического давления изменение

волнового вектора INC -модуляции, оказывается существенным в случае расширения кристаллической решетки слоистых кристаллов (индуцированное изоморфным замещением атомов), поскольку свойства слоистых кристаллов должны быть существенно различными при действиях на них сжимающих и растягивающих напряжений по той простой причине, что слоистые кристаллы менее устойчивы к деформациям растяжения, чем к деформациям сжатия.

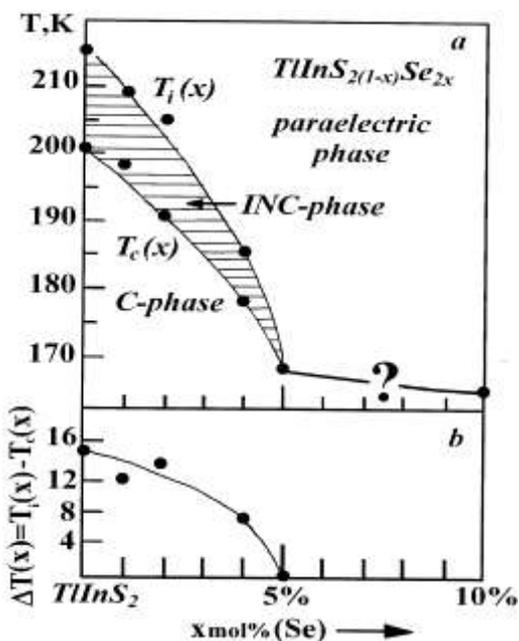


Рис.9.

а - Фазовая $T-x$ диаграмма системы твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$; б - зависимость разностной кривой $\Delta T(x)$ от состава твердого раствора x : точки – эксперимент, сплошная линия – подгоночная кривая.

Таким образом, из формул (8) и (9) следует, что поведение кривых $T_i(x)$ и $T_c(x)$ в зависимости от индекса x должно осуществляться по законам близким к линейным, с различными по величине коэффициентами и dT_c/dx , в полном согласии с фазовой диаграммой, изображенной на Рис.9(a). Отметим также, что небольшой разброс, наблюдаемый на Рис.9(b) между опытной и подгоночной зависимостью $\Delta T(x)$ свидетельствует о том, что используемое приближение

$u_{xx} \approx u_{yy} \approx u_{zz}$, строго говоря, не совсем оправдано. Для более аккуратной привязки экспериментальных данных к выводам феноменологической теории требуется более корректный учет влияния упругих сил при анизотропном расширении кристаллической решетки $TlInS_2$ в результате концентрационного изменения параметров элементарной ячейки.

На основании полученных результатов, может быть предложен следующий сценарий последовательности фазовых переходов, имеющий место в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$.

1. Цепочечный кристалл $TlInSe_2$ - крайний в селенидном ряду интервала концентраций $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$.

Предположение о наличии структурных ФП в $TlInSe_2$ достаточно широко обсуждается в литературе [43-48]. В частности, в [43-48] для объяснения некоторой совокупности опытных данных рассмотрена возможность структурных ФП в кристаллической решетке $TlInSe_2$, включая ФП в *INC*- и *C*-фазы. Казалось бы, что обнаруженная в настоящей работе аномалия в температурном поведении ε $TlInSe_2$ имеет вид, характерный для несобственных сегнетоэлектриков (Рис.8(a)). Тем не менее, несмотря на внешнюю схожесть, авторы полагают, что аномалия в виде “ступеньки” на кривой $\varepsilon(T)$ $TlInSe_2$ в окрестности $\sim 120K$ связана с неравновесным ФП, имеющим место в электронной подсистеме кристалла. В пользу такого заключения свидетельствуют: 1) отсутствие структурных изменений в отмеченном температурном диапазоне; 2) выявление электрических неустойчивостей, проявляющихся в виде временных хаотических осцилляций напряжения на *S*-образных вольт-амперных характеристиках (ВАХ) цепочечного кристалла $TlInSe_2$ в области отрицательного дифференциального сопротивления [49,50]; 3) корреляция с характером температурной аномалии $\varepsilon(T)$ и соответствующим поведением электрических свойств $TlGaSe_2$ в температурной области $140 \div 190K$ [51,52], обнаруживаемых в виде квазипериодических осцилляций тока на ВАХ $TlGaSe_2$, что позволяет говорить об одинаковых механизмах, ответственных за возникновение аномалии $\varepsilon(T)$ в $TlInSe_2$ (Рис.8(a)) и $TlGaSe_2$ [51,52]. Таким образом, “ступенькообразный” характер аномалии $\varepsilon(T)$ в $TlInSe_2$ (а также в $TlGaSe_2$) следует рассматривать как некий “индикатор” возникновения электрических неустойчивостей, связанных с неравновесным ФП в электронной подсистеме кристалла.

Представляет определенный интерес проследить проявления указанной электронной неустойчивости в твердых растворах $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ($\sim 70 \leq x \leq 100 mol. \%$ фиксированного состава, соответствующих селенидному концу интервала концентраций). Однако, следует заметить, что выращивание цепочечно-слоистых кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $\sim 70 \leq x \leq 100 mol. \%$ сопряжено с существенными технологическими трудностями. Состав кристаллов может оказаться зависящим не только от степени чистоты и соотношения исходных компонент в шихте, но ещё и от режимов выращивания. Даже в кристаллах, выбранных из шихты одного и того же состава, аномалии на кривых $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ могут либо вообще не обнаруживаться, либо же наблюдаться при совершенно других температурах. Мы намерены провести более детальные исследования диэлектрических и транспортных свойств цепочечно-слоистых кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $\sim 70 \leq x \leq 100 mol. \%$ в дальнейшем.

2. $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $5 \leq x < 70 mol. \%$

При концентрациях *Se*, соответствующих интервалу $5 \leq x < 70 mol. \%$, в твердых растворах $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ неустойчивость в электронной подсистеме индуцирует ФП в фазу с ближним полярным порядком неизвестной природы (не исключено, что указанный ФП может быть и структурным, хотя в имеющейся литературе отсутствует какая-либо информация об этом). В диэлектрических свойствах это проявляется в наличии несколько размытого максимума в поведении $\varepsilon(T)$ (Рис.5,

Рис.6 и Рис.7). При $5 \leq x < 70 \text{ mol.}\%$ сегнетоэлектрическое упорядочение в данных твердых растворах существенно подавлено (мы не исключаем вариант упорядоченного антисегнетоэлектрического состояния, так как образцы данного состава не обладают заметной макроскопической поляризацией, характерной для сегнетоэлектриков).

Известно, что основным фрагментом структуры кристаллов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ является анионный тетраэдр $Ga_4(S_xSe_{1-x})_{10}$, в вершинах которого атомы S и Se размещены статистически. Последнее означает, что в структуре $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ образуется несколько типов элементарных ячеек, с различным содержанием взаимозамещаемых атомов. Поскольку ионный радиус Se^{2-} (0.198nm.) значительно больше ионного радиуса замещаемого иона S^{2-} (0.184nm.), а поляризуемость иона Se^{2-} , по-видимому, мала (до настоящего времени нет достаточно надежных данных о поляризуемости ионов S^{2-} и Se^{2-} в соединениях типа $A^3B^3C_2^6$) по сравнению с поляризуемостью S^{2-} , то наличием анионов $[Ga_4(S_xSe_{1-x})_{10}]$ с различным содержанием S и Se обусловлена существенная электростатическая неэквивалентность элементарных ячеек $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$. Таким образом, обнаруженные в данном концентрационном интервале особенности в поведении диэлектрических характеристик $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, индуцированы процессами, происходящими в электронной структуре кристаллов (перенос заряда и связанное с этим резкое изменение поляризуемости ионов). Очевидно, что диэлектрические свойства низкотемпературной фазы твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ данного состава, будут определяться статистикой размеров и расположения в объеме кристаллов не взаимодействующих друг с другом полярных областей, или другими словами, низкотемпературная фаза указанных соединений должна обладать свойствами дипольного или кластерного стекла.

3. $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ с $0 \leq x < 5 \text{ mol.}\%$

Сопоставление кристаллохимических свойств твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}S_{2x}$ при $x=0,1,2,4 \text{ mol.}\%$ свидетельствует о том, что все соединения указанного ряда являются изоструктурными, близкими по природе химических связей и строению кристаллической решетки. Во всех перечисленных кристаллах имеет место структурный ФП в полярную фазу несобственного сегнетоэлектрика. Этот переход осуществляется через промежуточную по температуре INC -фазу.

В [53] Ю.В.Копаевым и др. предложена микроскопическая теория несобственных сегнетоэлектриков, несколько отличная от общепринятой модели [54]. В [53] показано, что ФП в несобственную сегнетоэлектрическую фазу может быть индуцирован неустойчивостью в электронной структуре кристаллов, связанной с волной зарядовой плотности (CDW). Не вдаваясь в детали этой работы, можно предположить, что похожая ситуация может иметь место в $TlInS_2$, а также в твердых растворах $TlInS_{2(1-x)}S_{2x}$ с $x=0,1,2,4 \text{ mol.}\%$. Другими словами, в слоистом кристалле $TlInS_2$, а также при изоморфном замещении атомов S изовалентными атомами Se в анионной подрешетке $TlInS_2$ в малых концентрациях, в окрестности точек структурных ФП следует ожидать существенной перестройки электронной подсистемы, связанной с зарядовым упорядочением (CDW). Выявленная нами недавно поляризация и релаксация максвелл-вагнеровского типа в диэлектрических спектрах $TlInS_2$ в окрестности точек структурных ФП, является непосредственным доказательством этого (мы собираемся опубликовать результаты исследования $TlInS_2$ методами диэлектрической спектроскопии в отдельной статье). В этом плане слоистый кристалл $TlInS_2$, макроскопические физические свойства которого существенно отличаются как от свойств классических несобственных сегнетоэлектриков [54], так и от свойств несобственных сегнетоэлектриков с

промежуточной по температуре INC -фазой [55], следовало бы охарактеризовать как несобственный “копаевский сегнетоэлектрик”.

Таким образом, природа сегнетоэлектрического упорядочения в $TlInS_{2(1-x)}S_{2x}$ с $x=0,1,2,4mol. \%$ связана с электронными процессами, имеющими место в анионной подрешетке кристалла (точнее в $Ga_4(S_xSe_{1-x})_{10}$), а не в катионной Tl^+ подрешетке, как на это ошибочно указано во многих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе путем исследования диэлектрических свойств твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}S_{2x}$ построена T - x диаграмма и описаны её основные особенности. Исходя из анализа T - x диаграммы, сделан вывод, что в $TlInS_{2(1-x)}S_{2x}$ вблизи $x \sim 5mol. \%$ реализуется критическая точка Лифшица. Показано, что полученные в настоящей работе результаты можно удовлетворительно описать и объяснить в рамках модели “виртуального” кристалла, рассматривая изовалентное замещение атомов S атомами Se в анионной подрешетке $TlInS_2$, как действие “отрицательного химического” давления.

Авторы приносят глубокую благодарность Ф.М.Гашидзе за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

1. H.Ozkan, N.Gasanly, A.Culfaz, *Tr. J. of Physics*, **20** (1996) 800.
2. Б.С.Вахрушев, В.В.Жданов, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.А.Алиев, Р.М.Сардарлы, *Письма в ЖЭТФ*, **39** (1984) 245.
3. Ф.М.Гашидзе, Б.Р.Гаджиев, К.Р.Аллахвердиев, Р.М.Сардарлы, В.Я.Штейншрайбер, *ФТТ*, **27** (1985) 2286.
4. Р.А.Сулейманов, М.Ю.Сеидов, Ф.А.Салаев, Ф.А.Микаилов, *ФТТ*, **35** (1993) 348.
5. К.Р.Аллахвердиев, Н.Д.Ахмед-заде, Т.Г.Мамедов, Т.С.Мамедов, М.Ю.Сеидов, *ФНТ*, **26** (2000) 76.
6. Ю.В.Илисовский, В.М.Стернин, Р.А.Сулейманов, Ф.М.Салаев, М.Ю.Сеидов, *ФТТ*, **33** (1991) 104.
7. Y.Shim, N.Uneme, S.Abdullayeva, N.Mamedov, N.Yamamoto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005) 2116.
8. Y.Shim, W.Okada, K.Wakita, N.Mamedov, *Journal of Applied Physics*, **102** (2007) 083537.
9. K.K.Mamedov, A.M.Abdullaev, E.M.Kerimova, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **94** (1986) 115.
10. Б.Р.Гаджиев, М.Ю.Сеидов, В.Р.Абдурахманов, *ФТТ*, **38** (1996) 3.
11. Б.Р.Гаджиев, М.Ю.Сеидов, В.Р.Абдурахманов, *ФНТ*, **21** (1995)1241.
12. В.Л.Гинзбург, А.П.Леванюк, А.А.Собянин, *УФН*, **130** (1980) 625.
13. В.А.Головко, *ЖЭТФ*, **88** (1985) 2123.
14. F.A.Mikhailov, E.Basaran, T.G.Mammadov, M-H.Yu. Seyidov, E.Senturk, *Physica B*, 334, (2003)13.
15. W.Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, S.Ves, H.G.v.Schnering, *Phys. Rev. B*, **26** (1982) 3211.
16. Р.А.Алиев, К.Р.Аллахвердиев, А.И.Баранов, Н.Р.Иванов, Р.М.Сардарлы, *ФТТ*, **26** (1984) 1271.
17. A.D.Bruce, R.A.Cowley, *J. Phys. C*, **11** (1978) 3609.
18. Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, B.S.Kulbuzhev, V.B.Shirokov, V.I.Torgashev, A.A.Volkov, Yu.I.Yuzuk, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 153 (1989)529.
19. А.А.Волков, Г.В.Козлов, В.И.Торгашев, В.Б.Широков, *ФТТ*, 30 (1988) 3621.

-
20. К.Р.Аллахвердиев, А.И.Баранов, Т.Г.Мамедов, В.А.Сандлер, Я.И.Шарифов, *ФТТ*, **30** (1988) 1751.
 21. С.Kittel, *Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc., NY*, (1953) 45.
 22. Г.И.Зейналов, М.М.Курбанов, В.А.Гаджиев, Н.С.Сардарова, *Неорганические Материалы*, **39** (2003) 409.
 23. С.В.Барышников, Э.В.Бурсиан, В.В.Казаков, *ФТТ*, 41 (1999) 1293.
 24. V.A.Golovko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (1990) 5679.
 25. Д.Г.Санников, *ФТТ*, **23** (1981) 953.
 26. В.А.Головко, *ФТТ*, **22** (1980) 2960.
 27. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Теория упругости. Физматлит, М.*, (2003) 22.
 28. Е.Янке, Ф.Эмде, Ф.Лёш, *Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. М.: Наука*, (1964) 94.
 29. S.S.Babaev, E.Basaran, T.G.Mammadov, F.A.MikhailovA, F.M.Salehli, M-H.Yu.Seyidov, R.A.Suleymanov, *J.Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) 1985.
 30. М-Н.Yu.Seyidov, R.A.Suleymanov, F.Salehli, С.С.Бабаев, Т.Г.Мамедов, А.И.Наджафов, Г.М.Шарифов, *ФТТ*, **51** (2009) 533.
 31. М-Н.Yu.Seyidov, R.A.Suleymanov, С.С.Бабаев, Т.Г.Мамедов, А.И.Наджафов, Г.М.Шарифов, *ФТТ*, **51** (2009) 250.
 32. В.М.Фридкин, *Сегнетоэлектрики-полупроводники, М.*, (1976) 408.
 33. В.М.Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики, М.*, (1979) 284.
 34. М.Е.Lines, А.М.Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford*, (1977) 680.
 35. В.Л.Гинзбург, *УФН*, **38** (1949) 490.
 36. Б.Е.Вугмейстер, М.Д.Глинчук, *УФН*, **146** (1985) 459.
 37. О.О.Gomonnai, Р.Р.Guranich, М.У.Rigan, I.Y.Roman, А.G.Slivka, *High Pressure Research*, **28** (2008) 615.
 38. М.А.Алджанов, Н.Г.Гусейнов, З.Н.Мамедов, *ФТТ*, 30 (1988) 580.
 39. О.Б.Плющ, А.У.Шелег, Т.И.Декола, В.А.Алиев, *Неорганические Материалы*, **31** (1995) 648.
 40. Е.А.Виноградов, Н.М.Гасанлы, А.Ф.Гончаров, Б.М.Джавадов, В.И.Тагиров, *ФТТ*, **22** (1980) 899.
 41. А.У.Шелег, К.В.Иодковская, *Неорганические Материалы*, **35** (1999) 544.
 42. А.У.Шелег, Е.В.Шешолко, *Неорганические Материалы*, **32** (1996) 807.
 43. В.А.Алиев, М.А.Алджанов, *Неорганические материалы*, 34, (1998)274.
 44. К.Mimura, К.Wakita, М.Arita, N.Mamedov, G.Orudzhev, Y.Taguchi, К.Ichikawa, Н.Namatame, М. Taniguchi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **156 – 158** (2007) 379.
 45. О.Z.Alekperov, М.А.Aljanov, Е.М.Kerimova, *Tr. J. of Physics*, **22** (1998) 1053.
 46. К.Mimura, Т.Nogami, К.Abe, К.Wakita, М.Arita, N.Mamedov, G.Orudzhev, Н.Namatame, М.Taniguchi, Y.Taguchi, К.Ichikawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2008)8188.
 47. N.Mamedov, К.Wakita, Y.Shim, К.Abe, N.Ogushi, *Thin Solid Films*, **517** (2008) 1434.
 48. N.Mamedov, К.Wakita, А.Ashida, Т.Matsui, К.Morii, *Thin Solid Films*, **499** (2006) 275.
 49. М.Hanias, А.N.Anagnostopoulos, К.Kambas, J.Spyridelis, *Phys.Rev.*, **43** (1991) 4135.
 50. Ch.Karakotsou, А.N.Anagnostopoulos, *Physica D*, **93** (1996) 157.
 51. М-Н.Yu.Seyidov, R.A.Suleymanov, *ФТТ*, **50** (2008) 1169.
-

52. M.-H. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, Y. Sahin, *Solid State Sciences*, **10** (2008) 1666.
53. Б.А. Волков, В.Г. Канцер, Ю.В. Копаев, *ФТТ*, **22** (1980) 1 091.
54. А.П. Леванюк, Д.Г. Санников, *УФН*, **112** (1974) 561.
55. H. Cummins, *Phys. Rep.*, **185** (1990) 211.

**$TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ BƏRK MƏHLULLAR SİSTEMİNDƏ FAZA KEÇİDLƏRİ TEMPERATURUNUN
KONSENTRASIYA ASILILIĞI**

**MİRHƏSƏN Yu. SEYİDOV, R.A. SÜLEYMANOV, FƏRİD SALEHLİ, T.G. MƏMMƏDOV,
R.A. XAMOYEV**

Təcrübi olaraq struktur faza keçidlərini əhatə edən temperatur intervalında qarışıq $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ kristallarının dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, eynivalentli S atomlarının $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ kristallarının anion altqəfəsində Se ilə əvəz olunması FK temperaturları T_i və T_c –ni aşağı temperatur intervalına sürüşdürməklə yanaşı, nisbətətsiz fazanın (INC) mövcud olduğu temperatur intervalını kiçildir. Tədqiq olunan kristalların T-X faza diaqramı qurulub və faza diaqramında $T_i(x)$ və $T_c(x)$ xətlərinin birləşdiyi (kəsişdiyi) kritik koordinatlar (Livşic nöqtələri) müəyyən olunmuşdur. $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ qarışıq kristallarının T-x faza diaqramının forması fenomenal “virtual” kristal modeli çərçivəsində analiz edilir.

**FASE TRANSITION TEMPERATURE DEPENDENCE ON CONCENTRATION OF SOLID
SOLUTIONS $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$**

**MİRHASAN Yu. SEYİDOV, R.A. SULEYMANOV, FERİD SALEHLİ, T.G. MAMMADOV,
R.A. KHAMOYEV**

The experimental investigations of temperature dependences of dielectric constant of mixed crystals $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ in temperature interval involving the points of structural phase transitions (PhT) in them have been carried out. It has been established that isovalent exchange of S by Se in anionic $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ crystal sublattice shifts the PhT temperatures T_i and T_c in low temperature region with simultaneous decrease of temperature interval of incommensurable phase (INC) existence. The phase T-x diagram of investigated crystals has been constructed and coordinates of critical point (as Livshic point type) in which $T_i(x)$ and $T_c(x)$ lines interflow in phase diagram have been obtained. The form of T-x phase diagram of $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ mixed crystals has been analyzed in framework of phenomenological model of “virtual” crystal.

Редактор: О. Тагиев