

## Особенности возникновения сегнетоэлектрической фазы в политипах кристаллов $TiGaSe_2$

© Н.А. Боровой<sup>1</sup>, Ю.П. Гололобов<sup>2</sup>, А.Н. Горб<sup>1</sup>, Г.Л. Исаенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup> Национальный транспортный университет, Киев, Украина

E-mail: gololo@ukr.net

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2009 г.)

Обнаружено, что политипия слоистых кристаллов  $TiGaSe_2$  существенным образом влияет на температурное положение фазовых превращений, а также на механизм возникновения в этих сегнетоэлектриках полярного состояния. В частности, показано, что в политипе  $C-TiGaSe_2$  сегнетоэлектрический фазовый переход является несобственным и происходит при температуре  $T_c \approx 108$  К, в то же время в политипе  $2C-TiGaSe_2$  такой переход является собственным и происходит при более высокой температуре  $T_c \approx 111$  К. Сделан вывод о том, что необходимым этапом исследования кристаллов  $TiGaSe_2$  является выяснение принадлежности образцов к соответствующему политипу.

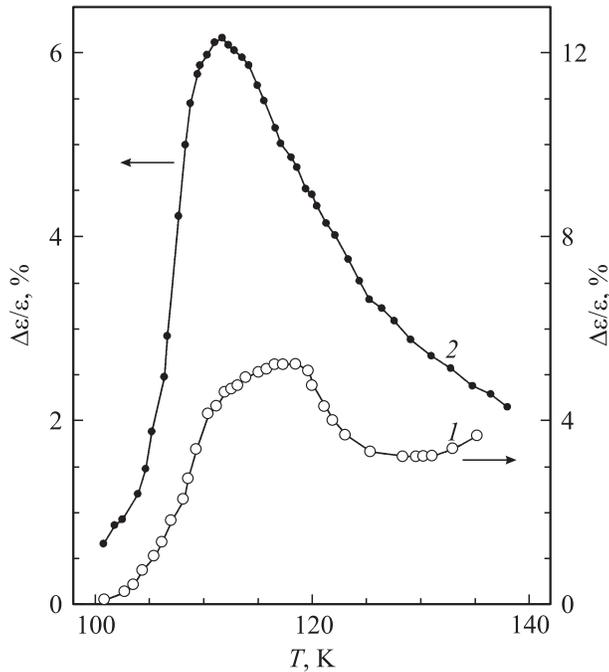
Слоистые кристаллы таллий-галлиевого диселенида ( $TiGaSe_2$ ) интенсивно исследуются уже более четверти века, однако не только количество, температурные положения, но и физические механизмы фазовых переходов (ФП), происходящих в них при изменении температуры в интервале  $T = 100–300$  К, до сих пор однозначно не определены. В частности, это относится и к сегнетоэлектрическому ФП, наблюдаемому при переходе из несоответственной в соответственную фазу. Надежно установлено, что такой переход сопровождается возникновением полярного состояния с вектором поляризации, который лежит в плоскости слоя кристаллов  $TiGaSe_2$ , при этом в разных образцах образование сегнетофазы происходит при несколько отличных температурах ( $T_c = 107–111$  К) [1–5]. Относительно параметра порядка такого ФП в литературе имеются весьма противоречивые данные. С одной стороны, обнаружение сегнетоэлектрической мягкой моды, частота которой в парафазе пропорциональна  $(T_c - T)^{1/2}$  [6,7], и выполнение закона Кюри–Вейсса для низкочастотной диэлектрической проницаемости при температурах как выше температуры фазового перехода из высокотемпературной в несоответственную фазу  $T_i = 119$  К, так и ниже  $T_c = 107$  К [8] характерны для собственного сегнетоэлектрика. С другой стороны, результаты нейтронографических [9,10] и рентгеноструктурных исследований [11,12] убедительно свидетельствуют о том, что в кристаллах  $TiGaSe_2$  при температуре  $T_c \approx 107$  К происходит увеличение вчетверо размеров элементарной ячейки вдоль направления, перпендикулярного слоям. Этот факт, а также обнаружение при температурах ниже  $T_c$  в спектрах ИК и КРС новых линий [13,14] свидетельствуют о том, что сегнетоэлектрический ФП является несобственным. Недавно было выдвинуто предположение о том, что в кристаллах  $TiGaSe_2$  свойства, характерные для несобственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре несоответственной фазой, могут при наличии дополнительной остаточной поля-

ризации проявляться в экспериментах как „ложные“ проявления свойств, характерных для собственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре несоответственной фазой [15].

В то же время известно, что слоистым кристаллам  $TiGaSe_2$  присуща политипия, которая существенным образом влияет на их физические свойства, в частности на поведение с температурой диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [16–18]. Поскольку для политипов  $C-TiGaSe_2$  и  $2C-TiGaSe_2$  (различаются параметром  $c$  элементарной ячейки, т.е. числом слоев вдоль оси  $C$ ) нами недавно обнаружены значительные различия в изменениях с температурой структуры [19], интересным представляется выяснение особенностей возникновения полярного состояния в указанных политипах. С этой целью в интервале температур  $T = 100–300$  К были проведены диэлектрические исследования тех же образцов политипов  $C-TiGaSe_2$  и  $2C-TiGaSe_2$ , которые использовались при рентгенографических исследованиях [19].

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  кристаллов измерялась на частоте 1 МГц с помощью моста переменного тока  $E7-12$ . Относительная погрешность измерения  $\epsilon$  не превышала 0.5%. Температура в криостате поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 К благодаря использованию терморегулятора ВРТ-2 и измерялась медь-константановой термопарой (точность 0.1 К). Образцы были изготовлены из слитков  $TiGaSe_2$ , выращенных модифицированным методом Бриджмена; их типичные размеры  $4 \times 3 \times 2$  мм. В качестве контактов использовалась индий-галлиевая паста, которая наносилась на предварительно обезжиренные поверхности кристаллов. Измерения  $\epsilon(T)$  проводились в режиме квазистатического нагрева со скоростью  $\approx 1$  К/мин.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для двух указанных политипов кристаллов  $TiGaSe_2$ , полученные в направлении, перпендикулярном слоям, представлены на рис. 1. Следует отметить, что для политипа  $C-TiGaSe_2$  вид зависимости  $\epsilon(T)$

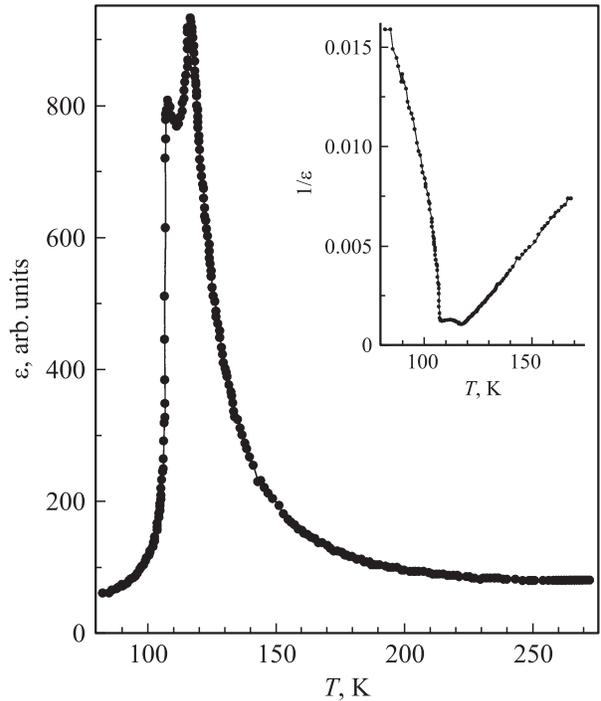


**Рис. 1.** Температурные зависимости относительного изменения диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  для двух политипов кристаллов  $TiGaSe_2$ , полученные в направлении, перпендикулярном слоям. 1 — C-политип, 2 — 2C-политип.

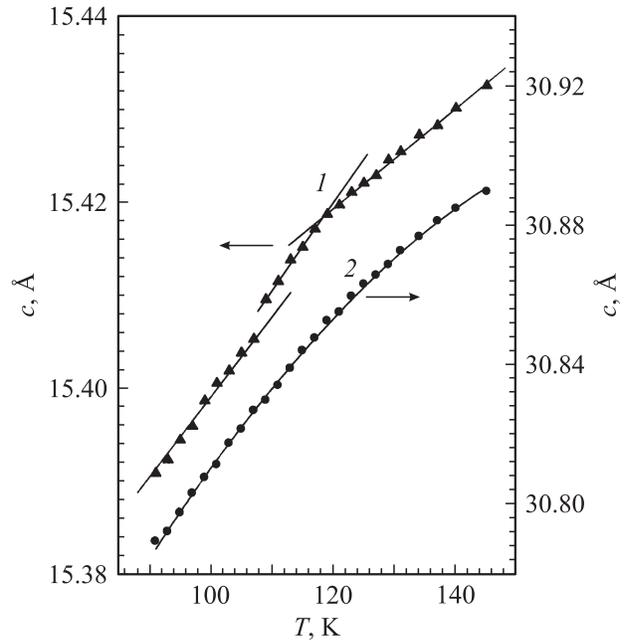
практически совпадает с аналогичной зависимостью, полученной ранее для кристаллов  $TiGaSe_2$  [8,20], а именно на кривой  $\varepsilon(T)$  наблюдаются две аномалии: максимум при температуре  $T_i = 118$  К и значительный излом при  $T_c = 109$  К. Для политипа 2C- $TiGaSe_2$  зависимость  $\varepsilon(T)$  имеет иной вид, на ней имеется только один отчетливо выраженный максимум при температуре  $T = 112$  К.

Как известно, для кристаллов  $TiGaSe_2$  аномалии диэлектрической проницаемости значительно сильнее проявляются при измерениях в плоскости слоя, т.е. в направлении, параллельном вектору поляризации [8]. Поскольку анизотропия диэлектрической проницаемости в плоскости слоя  $TiGaSe_2$  не наблюдается [8,21], для тех же образцов двух политипов были получены зависимости  $\varepsilon(T)$  для произвольных направлений вдоль слоев. Для политипа C- $TiGaSe_2$  такая зависимость  $\varepsilon(T)$  представлена на рис. 2 (на вставке зависимость приведена в координатах  $1/\varepsilon = f(T)$ ). Как видно, на зависимости  $\varepsilon(T)$  наблюдаются два отчетливо выраженных максимума при температурах  $T_i = 118$  К и  $T_c = 108$  К, при этом для интервалов температур  $T_i < T < T_i + 40$  К и  $T_c - 8$  К  $< T < T_c$  выполняется закон Кюри–Вейсса с константами  $C^+ \approx 8 \cdot 10^3$  К и  $C^- \approx 1 \cdot 10^3$  К. Эти данные практически совпадают с экспериментальными результатами, полученными ранее другими авторами [8,22], согласно которым в  $TiGaSe_2$  при температуре  $T_i = 118$  К происходит ФП второго рода из исходной в несоизмерную фазу, а при  $T_c = 108$  К — сегнетоэлектрический ФП первого рода из несоизмерной в соразмерную фазу.

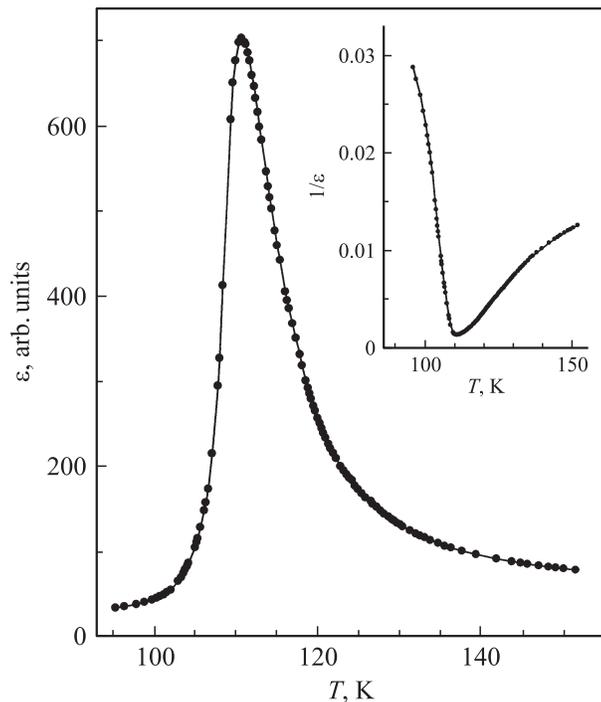
Измерения температурной зависимости параметра  $c$  элементарной ячейки образца C- $TiGaSe_2$ , проведенные нами и представленные на рис. 3, выявили в интервале температур  $T = 90$ –140 К наличие двух аномалий:



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для политипа C- $TiGaSe_2$ , полученная в направлении вдоль слоя. На вставке представлена та же зависимость в координатах  $1/\varepsilon = f(T)$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров  $c$  элементарной ячейки кристаллов  $TiGaSe_2$ . 1 — C-политип, 2 — 2C-политип.



**Рис. 4.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для поли типа 2C-TlGaSe<sub>2</sub>, полученная в направлении вдоль слоя. На вставке представлена та же зависимость в координатах  $1/\varepsilon = f(T)$ .

характерного для ФП второго рода излома при температуре  $T_i \approx 119$  К и незначительного скачкообразного изменения величины параметра  $c$  ( $\Delta c \approx 0.004$  Å), свидетельствующего о наличии при температуре  $T_c = 108$  К ФП первого рода, что согласуется с результатами нейтронографических [9,10] и рентгеноструктурных исследований [11,12]. Такой переход приводит к увеличению вчетверо размеров элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном слоям, о чем свидетельствуют дополнительные рефлексы типа (00*l*), обнаруженные при температурах  $T \leq 108$  К [19].

Таким образом, совокупность представленных результатов позволяет утверждать: кристаллы поли типа C-TlGaSe<sub>2</sub> принадлежат к несобственным сегнетоэлектрикам, в которых образование полярного состояния происходит через возникновение промежуточной несоразмерной фазы.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  для направления вдоль слоя образца поли типа 2C-TlGaSe<sub>2</sub> представлена на рис. 4. Как видно, для этого поли типа на кривой  $\varepsilon(T)$  наблюдаются не два, как для C-поли типа, а один отчетливый максимум при температуре  $T_{c2} = 111$  К. Следует отметить, что приведенная зависимость  $\varepsilon(T)$  практически совпадает с аналогичной зависимостью, представленной в недавно опубликованной работе [3], и подобна приведенным в [17,18]. Закон Кюри–Вейсса для зависимости  $\varepsilon(T)$  поли типа 2C-TlGaSe<sub>2</sub> выполняется в температурных областях, которые на  $T_1 \approx 28$  К выше и на

$T_2 \approx 12$  К ниже  $T_{c2} = 111$  К (константы  $C^+ \approx 5 \cdot 10^3$  К и  $C^- \approx 0.4 \cdot 10^3$  К, вставка на рис. 4). Такое поведение диэлектрической проницаемости с температурой является типичным для собственных сегнетоэлектрических ФП. Отсутствие для этого же образца 2C-TlGaSe<sub>2</sub> в области температур  $T = 90$ –150 К скачкообразного изменения параметра  $c$  элементарной ячейки (рис. 3, зависимость 2) и неизменность числа структурных рефлексов типа (00*l*) [19] позволяют утверждать, что в этом поли типе, так же как и в аналогичном поли типе его изоструктурного аналога 2C-TlInS<sub>2</sub> [23], параметром порядка сегнетоэлектрического ФП является спонтанная поляризация.

Что касается существования в кристаллах 2C-TlGaSe<sub>2</sub> несоразмерно модулированной структуры, то, возможно, она возникает в результате ФП, о существовании которого при температуре  $T \approx 245$  К сообщалось ранее [1,24,25], т.е. несоразмерная фаза существует в температурном интервале, превышающем 130 К. Отметим, что выполнение закона Кюри–Вейсса в интервале температур  $T = 111$ –140 К не противоречит такому подходу, поскольку известно, что для кристаллов в области существования несоразмерной фазы в виде солитонной доменной структуры диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  изменяется с температурой пропорционально  $(T_c - T)^{-1}$  [26]. Более того, такое предположение согласуется с результатами недавних исследований, которые обнаружили возникновение в кристаллах TlGaSe<sub>2</sub> фазы с солитонной структурой при температурах  $T \leq 140$  К [25]. Однако для выяснения вопроса о существовании несоразмерной фазы в кристаллах 2C-TlGaSe<sub>2</sub> необходимы дальнейшие, в первую очередь рентгеноструктурные, исследования этого поли типа.

Таким образом, поли типия в кристаллах TlGaSe<sub>2</sub>, так же как и в его изоструктурном аналоге TlInS<sub>2</sub> [23], влияет не только на температурное положение сегнетоэлектрического ФП, но и на механизм возникновения полярного состояния: в поли типе C-TlGaSe<sub>2</sub> сегнетоэлектрический ФП является несобственным и происходит при температуре  $T_c \approx 108$  К, а в 2C-TlGaSe<sub>2</sub> такой ФП является собственным и происходит при несколько более высокой температуре  $T_c \approx 111$  К.

Обнаруженные особенности сегнетоэлектрического ФП согласуются с кажущимися на первый взгляд противоречивыми результатами, полученными различными авторами при исследовании кристаллов TlGaSe<sub>2</sub> с использованием одних и тех же экспериментальных методов. Так, например, в [14] сообщалось, что ниже  $T = 109$  К в спектрах КРС TlGaSe<sub>2</sub> появляются новые линии, которые возникают вследствие увеличения при указанной температуре вчетверо параметра  $c$  элементарной ячейки. В то же время аналогичные исследования, проведенные почти одновременно, не выявили новых линий в той же спектральной области при изменении температуры даже в более широком интервале  $T = 35$ –300 К [7]. Такая неоднозначность может быть

обусловлена тем, что авторы исследовали образцы, принадлежащие к разным политипам, в частности  $C-TiGaSe_2$  и  $2C-TiGaSe_2$  соответственно. Поскольку о влиянии политипии на динамику кристаллической решетки [9,19], упругие [12], диэлектрические [16–18], оптические [24] свойства  $TiGaSe_2$  неоднократно упоминалось и ранее, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что исследованиям физических свойств этих кристаллов должен обязательно предшествовать этап идентификации образцов с целью установления их принадлежности к соответствующему политипу.

## Список литературы

- [1] Ю.П. Гололобов, В.М. Перга, И.Н. Саливонов, Е.Е. Щиголь. ФТТ **34**, 115 (1992).
- [2] F. Salehli, Y. Bakis, M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 843 (2007).
- [3] M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. ФТТ **50**, 1169 (2008).
- [4] E. Senturk. *Phys. Lett.* **135**, 1 (2005).
- [5] A.M. Panich, D.C. Ailion, S. Kashida, N. Gasanly. *Phys. Rev. B* **69**, 245 319 (2004).
- [6] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, А.М. Прохоров, Р.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев. Письма в ЖЭТФ **37**, 517 (1983).
- [7] Е.А. Виноградов, В.М. Бурлаков, М.Р. Яхьеев, А.П. Рябов, Н.Н. Мельник, Б.С. Шмаров, А.А. Аникьев. ФТТ **30**, 2847 (1988).
- [8] В.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Н.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. ФТТ **26**, 1271 (1984).
- [9] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. Препринт ФТИ АН СССР № 886. Л. (1984). 12 с.
- [10] S. Kashida, Y. Kobayashi. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 40 (1998).
- [11] D.F. Mc Morrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 3699 (1990).
- [12] А.У. Шелег, О.Б. Плющ, В.А. Алиев. Кристаллография **44**, 873 (1999).
- [13] К.Р. Аллахвердиев, С.С. Гусейнов, Т.Г. Мамедов, М.М. Тагиев, М.М. Ширинов. Неорганические материалы **25**, 1858 (1989).
- [14] Б.С. Кульбужев, Л.М. Рабкин, В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк. ФТТ **30**, 195 (1988).
- [15] M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, F. Salehli, C.C. Бабаев, Т.Г. Мамедов, А.И. Наджафов, Г.М. Шарифов. ФТТ **51**, 533 (2009).
- [16] К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.-Г.Ю. Сеидов. ФНТ **26**, 76 (2000).
- [17] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, I.Sh. Sadykhov. *Solid State Commun.* **77**, 453 (1991).
- [18] V.P. Aliyev, S.S. Babaev, T.G. Mammedov, M.Yu. Seidov, R.A. Suleymanov, F.A. Mikailov. *Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences. Series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy* **24**, 2, 3 (2004).
- [19] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, Г.Л. Исаенко, Н.Б. Степанищев. ФТТ **51**, 2229 (2009).
- [20] А.У. Шелег, К.В. Иодковская, Н.Ф. Кирилович. ФТТ **40**, 1328 (1998).
- [21] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 293 (1984).
- [22] М.-Г.Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, С.С. Бабаев, Т.Г. Мамедов, Г.М. Шарифов. ФТТ **50**, 105 (2008).
- [23] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, А.Н. Горб, Г.Л. Исаенко. ФТТ **50**, 1866 (2008).
- [24] С.Г. Абдуллаева, Н.Т. Мамедова, Ш.С. Мамедов, Ф.А. Мустафаев. ФТТ **29**, 3147 (1987).
- [25] F.A. Mikailov, E. Başaran, E. Sentürk, L. Tümbek, T.G. Mammedov, V.P. Aliev. *Phase Trans.* **76**, 1057 (2003).
- [26] В.А. Головки. ЖЭТФ **94**, 182 (1988).