

Влияние „отрицательного химического“ давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле TlInS_2

© М.-Н.Ю. Сейидов^{*,**}, Р.А. Сулейманов^{*,**}, Ф. Салехли^{***}

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

** Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

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

E-mail: smirhasan@gyte.edu.tr

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2009 г.
В окончательной редакции 20 апреля 2009 г.)

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости смешанных кристаллов $\text{TlInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ в интервале температур, охватывающих точки структурных фазовых переходов (ФП) в них. Установлено, что изовалентное замещение S на Se в анионной подрешетке кристаллов $\text{TlInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ смещает температуры ФП T_i и T_c в область низких температур с одновременным уменьшением температурного интервала существования несоизмеримой 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 $\text{TlInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ анализируется в рамках феноменологической модели „виртуального“ кристалла.

PACS: 61.44.Fw, 64.70.Rh, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.90.+k, 81.30.-t, 81.30.Dz, 81.40.Vw

1. 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 при понижении температуры реализуется сложная последовательность структурных фазовых переходов (ФП). Структурными исследованиями доказано, что при температуре $T_i \sim 216$ К в TlInS_2 имеет место ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы, описываемой пространственной группой симметрии C_{2h}^6 , в несоизмеримую (INC) фазу. ФП в INC-фазу обусловлен конденсацией мягкой моды в точке бриллюэновской зоны с координатой $\mathbf{q}_i = (\delta; \delta; 0.25)$, 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 учетверенным 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.

Из совокупности экспериментальных данных, полученных с помощью исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ [2,3], коэффициентов поглощения и скоростей ультразвуковых волн [4] и других характеристик TlInS_2 , однозначно установлено, что помимо температурных точек T_i и

T_c многие физические параметры TlInS_2 обнаруживают аномальное поведение и при иных температурах внутри INC-фазы. Например, из рис. 1 видно, что температурная зависимость ϵ TlInS_2 при атмосферном давлении характеризуется аномальным поведением при температурах 206, 203.7, ~ 201.5 К и в интервале $\sim 195-199$ К, никак не отождествляемых со структурными исследованиями. В [2,3,5,6] показано, что природа указанных аномалий на кривой $\epsilon(T)$ TlInS_2 связана с вкладом дефектной и примесной подсистем в диэлектрические свойства кристалла в области устойчивости INC-фазы.

В настоящей работе с целью изучения влияния изовалентного замещения атомов S на Se в анионной подрешетке кристаллов изоморфного ряда $\text{TlInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$

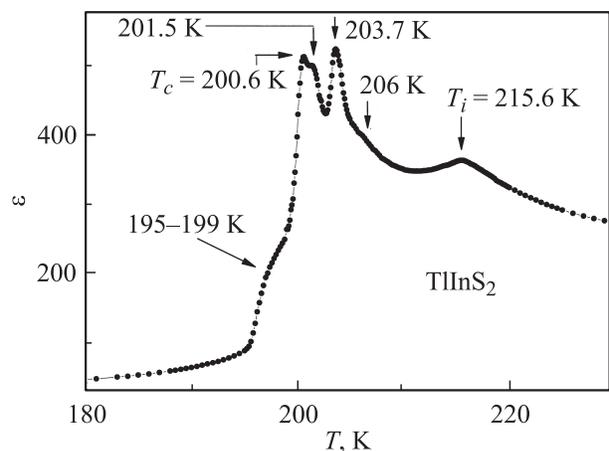


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

на температуры ФП были осуществлены исследования температурных зависимостей ϵ твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ при различных значениях индекса x . Целесообразность таких исследований связана со следующими обстоятельствами. В работе [7] представлена фазовая p - T -диаграмма слоистого кристалла TlInS_2 . Как следует из [7], 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: $dT_i/dp = 58.8 \text{ K/GPa}$, $dT/dp = 51.1 \text{ K/GPa}$ и $dT_c/dp = 48.9 \text{ K/GPa}$, 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 [8]) порядка 1.8–1.6 GPa, а ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу должен иметь место при температуре (с учетом абсолютной погрешности измеряемых величин), принадлежащей интервалу ~ 160 – 170 K . С другой стороны, в [1] представлены результаты концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки смешанных кристаллов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Из полученных данных следует, что периоды кристаллической решетки $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ практически линейно возрастают с ростом x при переходе от TlInS_2 к TlInSe_2 . Легко рассчитать, что введение 1 mol.% Se в кристаллическую структуру TlInS_2 аналогично действию отрицательного давления [8] величиной $p = \left| \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{x} \right)_T \right| \approx 0.4 \text{ GPa}$ (здесь $V \sim 1815 \text{ \AA}^3$ — объем элементарной ячейки TlInS_2 ; $\Delta V \approx 3 \text{ \AA}^3$ — увеличение объема элементарной ячейки TlInS_2 при изовалентном замещении 1 mol.% S на Se [1]; $x \sim 5 \cdot 10^{-3} (\text{GPa})^{-1}$ — коэффициент изотермической сжимаемости TlInS_2 при 300 K [9]).

Таким образом, анионное изовалентное замещение S на Se в сульфидном ряду системы твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 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 [10].

2. Приготовление образцов и методика измерений

Синтез и выращивание кристаллов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ осуществлялись на основе модифицированного метода Бриджмена–Стокбаргера непосредственным сплав-

лением стехиометрического количества исходных компонент высокой степени чистоты в откачанных до 10^{-4} mbar кварцевых ампулах. Общий вес шихты составлял 50–60 g. Выращивание проводилось в двухтемпературной печи при температуре горячей зоны 1000–1050°C и холодной зоны 800–900°C в течение ~ 120 – 150 h . Нами были получены достаточно совершенные монокристаллы с хорошей огранкой. С увеличением содержания Se цвет кристаллов менялся от светло-желтого (TlInS_2) до оранжевого ($\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$). Для исследований использовались специально подобранные образцы в форме пластин толщиной 2–3 mm и площадью 9–12 mm². 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 структурных ФП 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 течение $\sim 20 \text{ min}$.

3. Феноменологическая модель

В работах [5,6,11] 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) с градиентным инвариантом Лифшица. Следуя указанной выше 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 $d\rho/dz = 0$ [12–14]), дополнив его упругой энергией и энергией взаимодействия ПП с деформациями, возникающими при расширении кристаллической решетки за счет действия отрицательного химического давления,

$$F(z) = \frac{1}{L} \int_0^L f(z) dz; \text{ где } f(z) = f_1(z) + f_2(z),$$

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

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

В (1) ρ и φ — полярные координаты (амплитуда и фаза соответственно) на плоскости компонент ПП [5,6,11], 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 $z = a$, $y = b$, $x = c$). Как обычно, предполагаем линейную температурную зависимость только одного коэффициента $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$; остальные коэффициенты постоянны и положительны [5,6,11–14].

Из оценок, проведенных нами с помощью обработки рентгеноструктурных данных, представленных в [1], следует, что изовалентное замещение S на Se в области $0 \leq x \leq 30$ mol.% сопровождается возникновением в кристаллической структуре $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ упругих деформаций $u_{xx} \sim (2.2-2.3) \cdot 10^{-2}$, $u_{yy} \sim (1.8-2.3) \cdot 10^{-2}$, $u_{zz} \sim (2.3-2.5) \cdot 10^{-2}$. 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 $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ сопровождается всесторонним расширением исходной элементарной ячейки TlInS_2 . В таком случае $\sigma_{ij} = p$ [8] — 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

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

где $C = (C_{11} + C_{22} + C_{33})$ — коэффициент, имеющий смысл модуля всестороннего расширения [8], $B = \Sigma_i b_i$ и $R = \Sigma_i r_i$ — постоянные разложения термодинамического потенциала. Применение стандартной процедуры для анализа термодинамического потенциала (1) (как обычно принято в теории Ландау [12–14], пренебрегаем инвариантами порядка выше четырех как несущественными, 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:

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

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

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

где $K(k)$ и $E(k)$ — полные эллиптические интегралы первого и второго рода с модулем k ($0 \leq k \leq 1$) [12–14]. Исходная параэлектрическая фаза теряет устойчивость в точке $\alpha_0 = \sigma^2/\delta$ ($k \rightarrow 0$, $K(k) = E(k) \approx \pi/2$ [12–14]),

которой соответствует волновой вектор INC-модуляции $q_{0i} = \sigma/\delta$. Точка ФП в C -фазу определяется из условия равенства термодинамических потенциалов (6), записанных для INC- и C -фаз ($k \rightarrow 1$, $K(k) \approx 1/2 \ln(16/1-k^2)$, $E(k) \approx 1$ [12–14]). После несложных преобразований получим $\alpha_c = -\beta[\pi^2 \sigma^2 / 2|\gamma|\delta]^{1/3}$. 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 $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, $p \sim \mu x$, где μ — величина, равная 0.4 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 $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$:

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

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

Отметим, что условие применимости решения Дзялошинского [12–14] (условие слабой анизотропии) в случае потенциала (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 [12] 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).

4. Экспериментальные результаты

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости составов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ при $x = 1, 2$ и 4 mol.% соответственно, измеренные на частоте 1 kHz вдоль плоскости слоя кристаллов в режиме нагрева образцов. Видно, что кривые $\varepsilon(T)$ в изученной системе твердых растворов имеют качественно подобный вид во всем исследованном температурном диапазоне. Диэлектрические измерения в образцах состава $\text{TlInS}_{1.98}\text{Se}_{0.02}$, $\text{TlInS}_{1.96}\text{Se}_{0.04}$ и $\text{TlInS}_{1.92}\text{Se}_{0.08}$ выявили монотонное смещение температур аномалий на кривой $\varepsilon(T)$, 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. 2–4, повышение

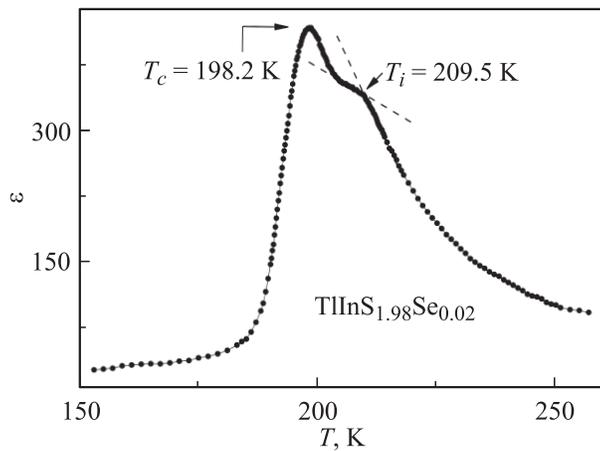


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.98}\text{Se}_{0.02}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

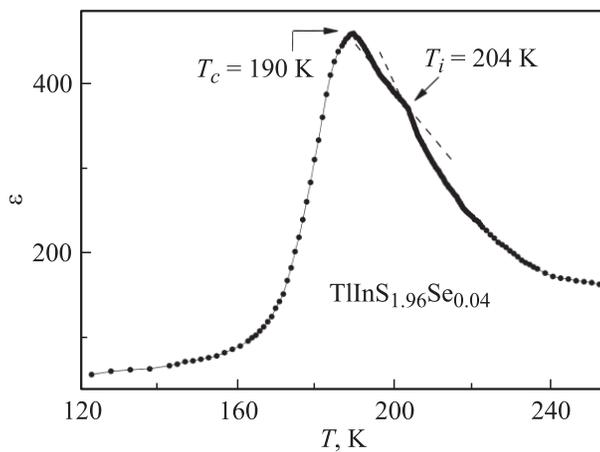


Рис. 3. Зависимость $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.96}\text{Se}_{0.04}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

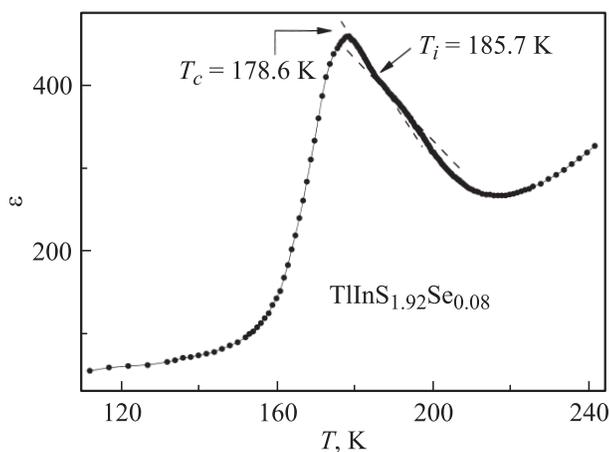


Рис. 4. Зависимость $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.92}\text{Se}_{0.08}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

содержания Se приводит к существенной трансформации формы аномалии на кривой $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ с $x = 1, 2$ и 4 mol.%, соответствующей ФП в INC-фазу: аномалия в виде четко выраженного максимума в исходном соединении TlInS_2 (рис. 1) трансформируется в аномалию в виде излома, которая все больше спрямляется с ростом индекса допирования x . При этом ФП в INC-фазу для составов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ с $x = 1, 2$ и 4 mol.% наблюдается при температуре $T_i = 209.5, 204$ и 185.7 K соответственно.

Из рис. 2–4 также видно, что и температура ФП в сегнетоэлектрическую C-фазу, определяемая по положению максимума на кривой $\varepsilon(T)$ для составов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ с $x = 1, 2$ и 4 mol.%, смещается в сторону низких температур с ростом индекса допирования x . При этом ФП в сегнетоэлектрическую C-фазу для составов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ с $x = 1, 2$ и 4 mol.% имеет место при температуре $T_c = 198.2, 190$ и 178.6 K соответственно.

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 $0 < x < 5$ mol.% составляет $dT_i/dx = -9.52$ и $dT_c/dx = -6.52$ K/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 $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ в окрестности $x \sim 5$ mol.%.

Диэлектрические измерения на образцах $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ состава $x = 5$ и 10 mol.% приведены на рис. 5 и 6. Видно, что температурные зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ различаются не очень сильно. Из рис. 5 и 6 также видно, что форма кривых $\varepsilon(T)$ для составов $x = 5$ и 10 mol.% имеет практически симметричный характер относительно максимума $\varepsilon(T)$, наблюдаемого при температурах $T = 166$ и 168 K соответственно. Кроме того, площадь под максимумом на кривой $\varepsilon(T)$ для образцов $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ характеризуется приблизительно одинаковым значением. В то же время каких-либо аномалий в виде излома на кривой $\varepsilon(T)$ для образцов $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$, которые свидетельствовали бы о существовании ФП параэлектрическая–INC-фаза, нами обнаружено не было.

Естественно возникает вопрос о природе и роде наблюдаемого ФП в образцах состава $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$. Казалось бы, что кривые $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ имеют вид, характерный для собственных сегнетоэлектриков, а ФП в сегнетоэлектрическое состояние должен был бы реализоваться в виде ФП первого рода, близкого ко второму (отношение коэффициентов Кюри в парафазе и низкотемпературной фазе (~ 3) близко к „закону двойки“ Гинзбурга). Однако некоторые экспериментальные результаты, в частности: 1) нечувствительность диэлектрической проницаемости $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ к внешнему смещающему

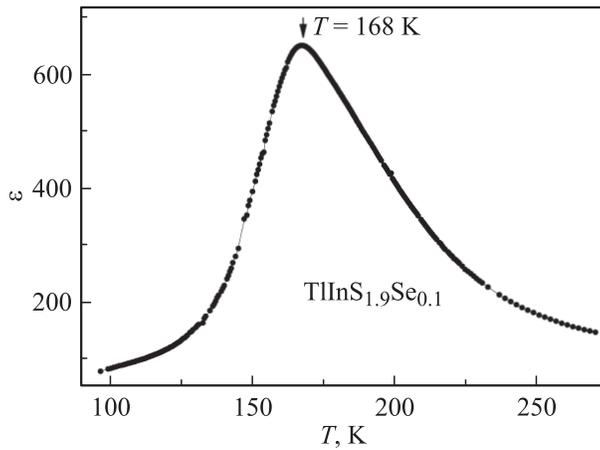


Рис. 5. Зависимость $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

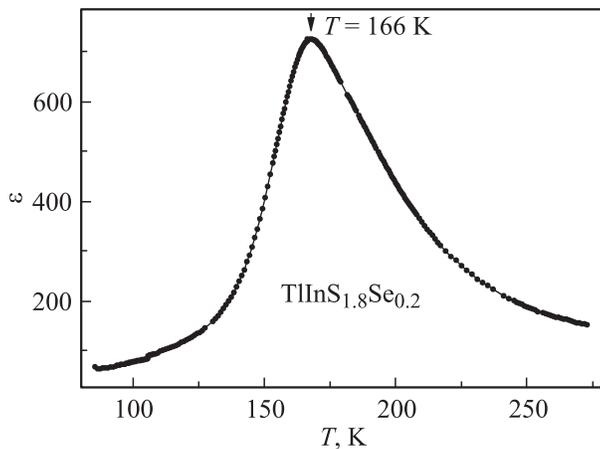


Рис. 6. Зависимость $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

электрическому полю вплоть до ~ 20 kV/cm во всем исследованном температурном интервале; 2) отсутствие петель диэлектрического гистерезиса в электрических полях вплоть до напряжений 5 kV; 3) отсутствие гистерезиса на температурной зависимости $\varepsilon(T)$ при измерениях в режиме нагрев–охлаждение, не позволяют сделать такой вывод. Перечисленные факты, по-видимому, свидетельствуют об отсутствии вклада доменной структуры в диэлектрический отклик кристаллов.

Хотя в задачи настоящей работы не входило детальное выяснение природы низкотемпературного ФП в $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$, 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 $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{TlInS}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ может быть связан с ФП в некое стеклоподобное состояние с ближним полярным порядком (типа дипольного или кластерного стекла), что предполагает образование неких полярных микрокластеров.

5. Обсуждение полученных результатов

На рис. 7, а представлена концентрационная зависимость температур ФП для системы твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, построенная на основе данных диэлектрических исследований. Видно, что 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. 7 штрихами), полностью исчезает в точке схождения линий ФП на фазовой $T-x$ -диаграмме $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ в области концентраций $x \sim 5$ mol.%. Таким образом, изоморфное замещение S→Se в анионной подрешетке TlInS_2 приводит к реализации на диаграмме состояния $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ критической точки — точки Лифшица с координатами $x \sim 5$ mol.% и $T \sim 168$ K.

Попытаемся охарактеризовать показанную на рис. 7, а фазовую диаграмму с точки зрения феноменологической теории. Кажется бы, в формулах (8) и (9) следует пренебречь вкладом членов, пропорциональных σ_x ,

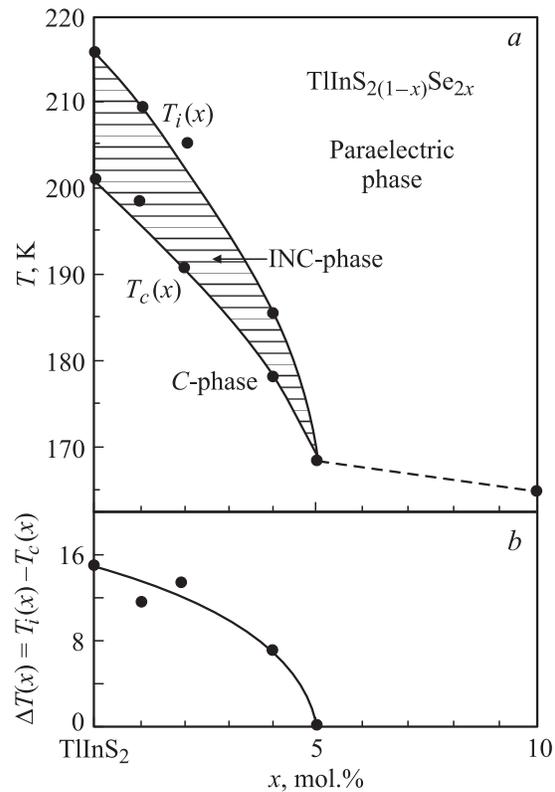


Рис. 7. а) — Фазовая $T-x$ -диаграмма системы твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$. б) Зависимость разностной кривой $\Delta T(x)$ от состава твердого раствора: точки — эксперимент, сплошная линия — подгоночная кривая.

как из-за малости самой величины модуля вектора INC-модуляции q_{0i} , так и из-за малости его изменения, индуцированного допированием. Например, в [12] 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 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 [7,15]. Однако, как показывают проведенные исследования, при изовалентном замещении S на Se в анионной подрешетке $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ пренебрегать вкладами членов, пропорциональных σ_x , нельзя. Вклад этих членов можно легко обнаружить, исследуя поведение кривой разностной температуры $\Delta T(x) = T_i(x) - T_c(x)$, которая с учетом указанного выше может быть записана в виде

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

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. 7, *b* приведена рассчитанная по формуле (10) зависимость разностной кривой $\Delta T(x) = 15(1 - 0.018x - 0.085x^{2/3})$ 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 [16–19], может быть описано аналогией с „виртуальным“ эффектом воздействия всестороннего расширения („отрицательного химического“ давления) на кристаллическую структуру TlInS_2 . Кроме того, обычно неучитываемое в случае действия гидростатического давления изменение волнового вектора INC-модуляции оказывается существенным в случае расширения (индуцированного изоморфным замещением атомов) кристаллической решетки слоистых кристаллов.

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 различиями по величине коэффициентами dT_i/dx и dT_c/dx в полном согласии с фазовой диаграммой, изображенной на рис. 7, *a*. Небольшой разброс, наблюдаемый на рис. 7, *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 необходимо принять во внимание упругие силы, возникающие при анизотропном расширении кристаллической решетки TlInS_2 в результате концентрационного изменения параметров элементарной ячейки.

6. Заключение

В настоящей работе путем исследования диэлектрических свойств твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ построена $T-x$ -диаграмма и описаны ее основные особенности. Исходя из анализа $T-x$ -диаграммы сделан вывод, что в $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ вблизи $x \sim 5 \text{ mol.}\%$ 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 выражают глубокую благодарность Ф.М. Гашимзаде за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] H. Ozkan, N. Gasanly, A. Culfaz. Turk. J. Phys. **20**, 800 (1996).
- [2] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.А. Салаев, Ф.А. Микаилов. ФТТ **35**, 348 (1993).
- [3] К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов. ФНТ **26**, 76 (2000).
- [4] Ю.В. Илисовский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. ФТТ **33**, 104 (1991).
- [5] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ **38**, 3 (1996).
- [6] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФНТ **21**, 1241 (1995).
- [7] К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Т.Г. Мамедов, В.А. Сандлер, Я.И. Шарифов. ФТТ **30**, 1751 (1988).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Физматлит, М. (2003). С. 22.
- [9] Г.И. Зейналов, М.М. Курбанов, В.А. Гаджиев, Н.С. Сардарова. Неорган. материалы **39**, 409 (2003).
- [10] С.В. Барышников, Э.В. Бурсиан, В.В. Казаков. ФТТ **41**, 1293 (1999).
- [11] Ф.М. Гашимзаде, Б.Р. Гаджиев, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ **27**, 2286 (1985).
- [12] V.A. Golovko. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 5679 (1990).
- [13] Д.Г. Санников. ФТТ **23**, 953 (1981).
- [14] В.А. Головки. ФТТ **22**, 2960 (1980).
- [15] O.O. Gomonnai, P.P. Guranich, M.Y. Rigan, I.Y. Roman, A.G. Slivka. High Press. Res. **28**, 615 (2008).
- [16] М.А. Алджанов, Н.Г. Гусейнов, З.Н. Мамедов. ФТТ **30**, 580 (1988).
- [17] О.Б. Плющ, А.У. Шелег, Т.И. Декола, В.А. Алиев. Неорган. материалы **31**, 648 (1995).
- [18] А.У. Шелег, К.В. Иодковская. Неорган. материалы **35**, 544 (1999).
- [19] А.У. Шелег, Е.В. Шешолко. Неорган. материалы **32**, 807 (1996).