

УДК 537.226

© 1993

МОДЕЛЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СЛОИСТОМ КРИСТАЛЛЕ $TlInS_2$

Р. А. Сулейманов, М. Ю. Сеидов, Ф. М. Салаев, Ф. А. Михайлов

Предложена модель последовательности структурных фазовых превращений (ФП) в слоистом кристалле $TlInS_2$. Наблюдаемые при температурах 201 и 204 К ФП в $TlInS_2$ интерпретируются как результат расщепления ФП в соизмеримую фазу на два близколежащих. Совокупность экспериментальных фактов, выявленных исследованием диэлектрических характеристик $TlInS_2$ ниже температуры (T_c) сегнетоэлектрического ФП, рассматривается как независимое подтверждение гипотезы о реализации в этом кристалле при $T < T_c$ хаотического состояния.

Вопросу о природе и механизмах ФП в слоистом кристалле $TlInS_2$ уделяется в настоящее время довольно много внимания. Можно считать доказанным, что в $TlInS_2$ с понижением температуры реализуется следующая последовательность ФП: при $T_i \sim 216$ К — из исходной парафазы с пространственной группой симметрии C_{2h}^6 в несоизмеримую фазу (НФ), а при $T_c \sim 201$ К — в сегнетоэлектрическую соизмеримую фазу, сопровождаемую учетверением параметра элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c (близкие по величине базисные оси моноклинной ячейки $a = 10.95$ и $b = 10.97$ Å лежат в плоскости слоя, ось $c = 15.14$ Å составляет небольшой угол $\sim 10^\circ 06'$ с направлением нормали к слоям). ФП в НФ связан с конденсацией мягкой моды в точке бриллюэновской зоны $k = \delta (a^* + b^*) + 1/4 \cdot c^*$, где a^* , b^* , c^* — параметры обратной решетки, а $\delta = 0.012$ — параметр несоизмеримости. В сегнетоэлектрической фазе вектор спонтанной поляризации расположен в плоскости слоя кристалла. С другой стороны, обнаружение сегнетоэлектрической мягкой моды с температурой Кюри $T_c = 200$ К, величина константы Кюри $\sim 10^3$, характерная для ФП промежуточного типа (между ФП типа смещение и порядок — беспорядок), заставляют считать, что очерченная схема ФП в $TlInS_2$ является упрощенной.

Вместе с тем в ряде кристаллов $TlInS_2$ были обнаружены заметные аномалии диэлектрических характеристик при температурах 204 и 206 К, связываемые с ФП, природа которых оставалась неясной.

Настоящая работа посвящена анализу данных, полученных прецизионными измерениями диэлектрических характеристик кристалла $TlInS_2$ в широком интервале температур, включающем в себя и точки структурных ФП, позволяющих выдвинуть новые соображения, касающиеся природы и последовательности ФП в нем, высказать определенные заключения об индивидуальных особенностях слоистых кристаллов $TlInS_2$ из разных технологических партий.

В качестве объектов исследования были избраны монокристаллы $TlInS_2$ из разных технологических партий в форме прямоугольных параллелепипедов с гранями, ориентированными по кристаллографическим направлениям. При подготовке к измерениям грани, перпендикулярные полярной оси, механически шлифовались, полировались до зеркального блеска, а затем покрывались сереб-

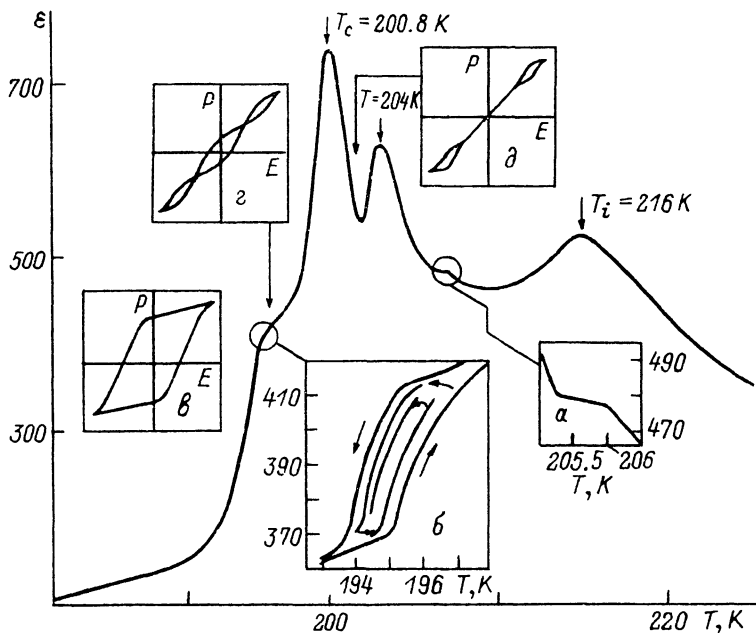


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ слоистого кристалла TIInS_2 на частоте 1 кГц.

На вставках *a* — профиль кривой $\epsilon(T)$ в окрестности температурной точки 206 К; *b* — процесс трансформации участка кривой $\epsilon(T)$, соответствующий температурному интервалу существования аномалии в форме «плеча», при термоциклировании; *c* — температурная эволюция петель диэлектрического гистерезиса TIInS_2 на частоте 50 Гц. $T < 175$ К (*a*), $175 < T < 200$ К (*z*), $201 < T < 204$ К (*d*).

ряной пастой. Измерение диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ проводилось на частоте 1 кГц в интервале температур 100—300 К. Скорость температурного сканирования составляла 0.1 К/мин. Петли диэлектрического гистерезиса изучались на частоте 50 Гц по модифицированной схеме Сойера—Таулера. С целью выявления дополнительных сведений о закономерностях, сопровождающих ФП в TIInS_2 , исследовались характер частотной дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в радиочастотном диапазоне (интервал 10^3 — 10^7 Гц), а также эволюция $\epsilon(T)$ при воздействии на кристалл одноосных сжимающих напряжений. Для получения подтверждений обсуждаемой в литературе гипотезы о реализации в TIInS_2 ниже температуры сегнетоэлектрического ФП хаотического состояния аномалия ϵ при $T < T_c = 201$ К исследовалась в режиме термоциклирования.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости TIInS_2 , измеренная на частоте 1 кГц, приведена на рис. 1. На рис. 2 представлена температурная зависимость $\text{tg } \delta$. Как видно из рис. 1, кривая $\epsilon(T)$ характеризуется рядом аномалий в виде максимумов, связываемых с ФП в НФ при $T_i = 216$ К и в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу при $T_c = 200.8$ К, причем наибольшего значения для кристалла из этой партии $\epsilon(T)$ достигает в максимуме в окрестности сегнетоэлектрического ФП. Измерения свидетельствуют о том, что в параэлектрической и в сегнетоэлектрической фазе ход $\epsilon(T)$ хорошо аппроксимируется законом Кюри—Вейсса. При этом величина константы Кюри согласуется с данными, полученными авторами публикации [1]. По нашим наблюдениям, основанным на исследовании большого числа монокристаллов TIInS_2 из разных технологических партий (см. также и рис. 4), наиболее часто встречаются образцы TIInS_2 с ярко выраженными дополнительно к указанным

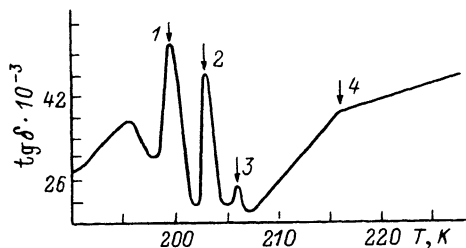


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для TlInS_2 на частоте 1 кГц.

$T_c = 199.5$ К (1), $T = 204$ (2), 206 К (3), $T_j = 216$ К (4).

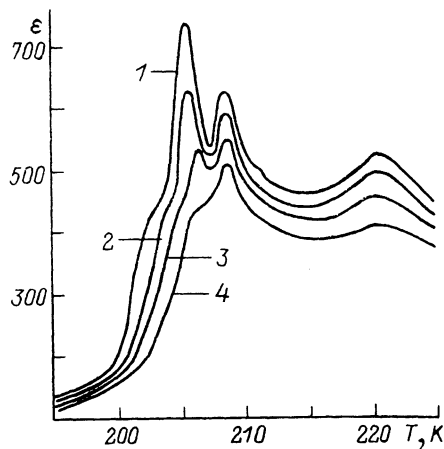


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ кристалла TlInS_2 на разных частотах (Гц).

1 — 10^3 , 2 — $5 \cdot 10^4$, 3 — 10^6 , 4 — 10^7 .

аномалиями на кривой $\epsilon(T)$: при 206 К (см. вставку *a* к рис. 1), в виде максимума при 204 К и в форме «плеча» в области 190—195 К. Одновременно с $\epsilon(T)$ при тех же температурах наблюдаются аномалии в температурном поведении величины $\text{tg } \delta$ в виде излома при T_j и ярко выраженных пиков во всех остальных температурных точках, причем максимум ϵ , соответствующий ФП в сегнетофазу, смещен относительно пика в сторону более высоких температур примерно на 1.3 К. Такое поведение $\text{tg } \delta(T)$ типично для сегнетоэлектриков и обусловлено их доменным строением.

Определенную ясность в вопрос об идентификации обнаруженных на кривой $\epsilon(T)$ при 204 и 190—195 К аномалий внесли сведения, полученные исследованием формы петель диэлектрического гистерезиса (см. вставки на рис. 1). Экспериментальные факты прямо указывают на то, что фаза, ограниченная максимумами $\epsilon(T)$ при температурах 201—204 К, полярна и характеризуется антиполярным упорядочением. Основанием для такой интерпретации послужила регистрация в отмеченном температурном интервале двойных петель диэлектрического гистерезиса, подобных антисегнетоэлектрическим (с учетом аномалии на кривой $\epsilon(T)$ при 204 К). Снижение температуры ниже $T_c \sim 201$ К сопровождается трансформацией двойной петли диэлектрического гистерезиса в тройную устойчивую в области 175—200 К, охватывающей температурный интервал существования «плеча» на кривой $\epsilon(T)$. При $T < 175$ К тройная петля превращается в петлю с перетяжкой, а при приближении к температуре 170 К перетяжка расширяется и наблюдается обычная (симметричная по форме) насыщенная петля диэлектрического гистерезиса — следствие роста сегнетоэлектрической поляризации с понижением температуры.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости ϵ TlInS_2 от температуры и частоты электрического поля (радиочастотный диапазон 10^3 — 10^7 Гц). Как видно из рис. 3, максимум $\epsilon(T)$ при $T_c = 200.8$ К и аномалия в форме «плеча» в области 190—195 К по мере роста частоты переменного поля все более размываются и смещаются в сторону более высоких температур и в мегагерцевом диапазоне наблюдается лишь слабый их след. Температурное положение и форма максимума $\epsilon(T)$ при 204 К практически не зависят от частоты — имеет место лишь некоторое уменьшение ϵ по абсолютной величине. Наблюдаемая дисперсия $\epsilon(T)$ в радиочастотном диапазоне носит явно релаксационный характер. По

нашему мнению, снижение ϵ , сдвиг температуры и размытие максимума при $T_c = 200.8$ К с увеличением частоты обусловлены либо запаздыванием доменной переориентации в сегнетофазе (т. е. их инерционностью), либо же особенностями поляризации в окрестности доменных стенок. Важно подчеркнуть, что характер релаксационной дисперсии $\epsilon(T)$ вблизи $T_c = 200.8$ К и в интервале «плеча» 190—195 К свидетельствует о наличии по крайней мере двух релаксаторов, отличающихся временами релаксации.

В рамках рационального объяснения всей совокупности полученных экспериментальных данных ниже приводится вариант модели последовательности структурных ФП в TlInS_2 .

В [2] на основе теоретико-группового анализа ФП в TlInS_2 и симметрии низкотемпературных соизмеримых фаз, сопровождаемых учетверением периода элементарной ячейки вдоль оси c , в зависимости от знака коэффициента при анизотропном инварианте $\sim \gamma \rho^8 \cos 8\varphi$ (ρ и φ — амплитуда и фаза двухкомпонентного параметра перехода) было установлено, что случай $\gamma > 0$ отвечает условию устойчивости соизмеримой полярной фазы с пространственной группой симметрии S_2^3 (решетка типа Γ_m^{β}), в то время как случай $\gamma < 0$ отвечает условию устойчивости фазы с симметрией S_2^1 (решетка типа Γ_i), которая может быть реализована как центросимметричная антисегнетоэлектрическая. (Заметим, что для кристаллов с НФ в случае двухкомпонентного параметра порядка число соизмеримых фаз на фазовой диаграмме, строго говоря, равно трем. Третья соизмеримая фаза может быть реализована при выполнении условия $\cos 8\varphi = -2\gamma\beta^2/\alpha\beta'$, где α — коэффициент при инварианте $1/2 \cdot \alpha \rho^2$, β — коэффициент при инварианте $1/4 \cdot \beta \rho^4$, а β' — коэффициент при квадратичной степени анизотропного инварианта).

С другой стороны, в соответствии с результатами публикаций [3, 4] существенное изменение последовательности ФП в кристаллах с НФ может быть реализовано воздействием на кристалл внешних полей определенной симметрии. В качестве «подходящих» внешних полей, как следует из рассмотрения выражения для свободной энергии TlInS_2 с градиентным инвариантом Лифшица [2], могут служить сдвиговые напряжения σ_{xy} и σ_{yz} ($x = a$, $y = b$, $z = c$), а сопряженными им координатами — сдвиговые деформации u_{xy} и u_{yz} в силу наличия в разложении свободной энергии смешанного инварианта $\sim \text{const} (u_{xy} + u_{yz}) \rho^4 \cos 4\varphi$, составленного из компонент параметра порядка и тензора деформации. Смысл последнего инварианта заключается в том, что в TlInS_2 в температурном интервале существования НФ пространственно-неоднородные флуктуации фазы несоизмеримой волны модуляции сопровождаются появлением спонтанных сдвиговых деформаций u_{xy} и u_{yz} . Принимая во внимание то обстоятельство, что слоистый кристалл в силу своих специфических структурных особенностей находится на грани кристаллической устойчивости по отношению к сдвиговым деформациям, можно предположить, что появление в НФ малых спонтанных сдвиговых деформаций приведет к качественному изменению фазовой диаграммы слоистого кристалла.

Таким образом, значительная аномалия $\epsilon(T)$ при 204 К и характер ее температурной зависимости, наблюдение двойных петель диэлектрического гистерезиса в достаточно сильных полях, отсутствие дисперсии $\epsilon(T)$, объясняемое «замороженностью» антиполярных доменов в радиочастотном диапазоне, позволяют утверждать, что фаза 201—204 К обладает антисегнетоэлектрическими свойствами с точкой Кюри 204 К, а возникновение отмеченной фазы обусловлено расщеплением (как следствие вышеуказанного механизма) ФП в соизмеримую фазу на два близлежащих ФП. В таком случае особенность в поведении $\epsilon(T)$ при 206 К (см. вставку *a* на рис. 1) получает по крайней мере качественное объяснение. Рассматриваемая схема дает возможность трактовать аномалию на кривой $\epsilon(T)$ при 206 К как результат смены несоизмеримостей, каждая из которых связана с соизмеримыми фазами, реализующимися при 201 и 204 К.

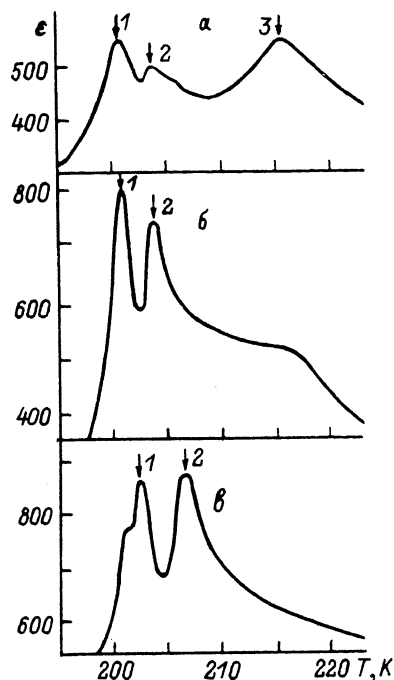


Рис. 4. Зависимость $\epsilon(T)$ для образцов TIInS_2 , выбранных из разных технологических партий (а—в), на частоте 1 кГц.

а: $T_c = 200.8$ К (1), $T = 203.6$ К (2), $T_i = 215.8$ К (3);
 б: $T_c = 201.3$ К (1), $T = 204.4$ К (2); в: $T_c = 202.4$ К (1),
 $T = 206.3$ К (2).

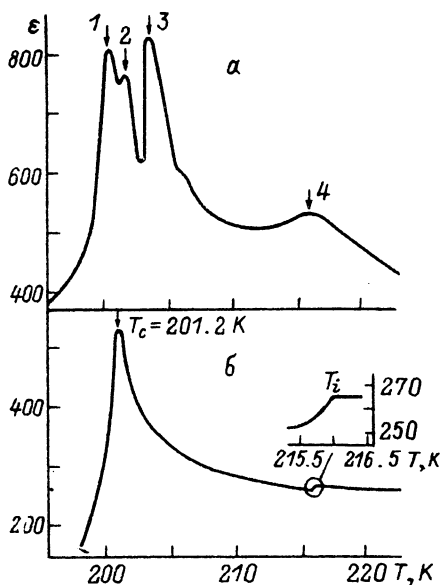


Рис. 5. То же, что и на рис. 4.

а: $T_c = 200.3$ (1), 202.2 К (2), $T = 204.5$ К (3), $T_i = 216$ К (4). Зависимость б построена по данным работы [8].

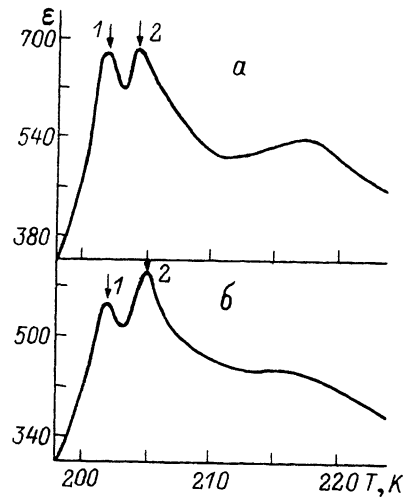
Дополнительным аргументом в пользу выдвинутого утверждения явились результаты, полученные исследованием температурной зависимости ϵ слоистых кристаллов TIInS_2 , выбранных из разных технологических партий (рис. 4, 5), поскольку неконтролируемый отход от стехиометрии состава создает избыток или недостаток атомов металла (Tl, In) или халькогена, что приводит к флуктуациям плотности компонент по кристаллу. Флуктуации же концентрации компонент соединения, как следует из результатов работы [5], сопровождаются появлением сдвиговых деформаций. Таким образом, следует ожидать значительного разброса в поведении диэлектрических характеристик TIInS_2 , выбранных из разных технологических партий в пределах структурного типа β -модификации вблизи структурных ФП.

Для того чтобы получить более конкретные заключения об индивидуальных свойствах кристаллов TIInS_2 из разных технологических партий, сопоставим и обобщим данные экспериментального исследования $\epsilon(T)$ указанных кристаллов, а также результаты, полученные изучением влияния на температурную кривую $\epsilon(T)$ внешнего одноосного давления (рис. 6), приложенного в направлении, перпендикулярном к слоям (σ_{\perp}). Из рис. 4, а—в и 6, а, б видно следующее.

1) Имеется несомненная корреляция между формой аномалии $\epsilon(T)$, соответствующей ФП в НФ, и температурами низколежащих ФП. Если для образцов TIInS_2 с ярко выраженным максимумом $\epsilon(T)$, соответствующим ФП в НФ, температуры низколежащих ФП соответственно равны 200.8 и 203.6 К (рис. 4, а), то для кристаллов с аномалией $\epsilon(T)$ при ФП в НФ в виде «полочки» (рис. 4, б) температуры отмеченных ФП смещены в сторону более высоких температур

Рис. 6. Зависимости $\epsilon(T)$ для TlInS_2 при воздействии на кристалл одноосных сжимающих напряжений.

$\sigma_{\perp} = 180$ (а), $350 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ (б). а: $T_c = 201.8 \text{ К}$ (1), $T = 204.6 \text{ К}$ (2); б: $T_c = 202.2 \text{ К}$ (1), $T = 205 \text{ К}$ (2).



(201.3 и 204.4 К соответственно). Наконец, в случае образцов TlInS_2 , у которых ФП в НФ явно не проявляется на кривых $\epsilon(T)$ (рис. 4, в), указанные температуры ФП уже равны 202.2 и 206.3 К (отметим, что ультразвуковыми (УЗ) исследованиями кристаллов из этой партии были обнаружены значительные аномалии в температурном поведении скорости УЗ волны в точке ФП в НФ [6]).

2) Обнаруживается определенная взаимосвязь между формой аномалии $\epsilon(T)$, соответствующей ФП в НФ, с величинами аномалий низколежащих ФП. Если для кристаллов TlInS_2 из партий, соответствующих рис. 1 и 4, а, б, наибольшего значения $\epsilon(T)$ достигает в точке ФП в сегнетоэлектрическую соразмерную фазу, то для образцов из партии, соответствующей рис. 4, в, максимального значения $\epsilon(T)$ достигает в точке ФП с температурой 206.3 К.

3) Воздействие на кристалл TlInS_2 , $\epsilon(T)$ которого при атмосферном давлении соответствует кривой на рис. 1, одноосного сжимающего напряжения приводит к трансформации максимума, соответствующего ФП в НФ при $\sigma_{\perp} = 0$, в аномалию в виде «полочки» (рис. 6, а, б); смещение температур низколежащих ФП в сторону более высоких температур 200.8 и 204 К при $\sigma_{\perp} = 0$ до 202.2 и 205 К при $\sigma_{\perp} = 350 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$; к тому, что $\epsilon(T)$ приложением $\sigma_{\perp} = 350 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ достигает наибольшего значения в точке ФП, отличающегося антиупорядочением (рис. 6, в).

Имея в виду последнее заключение, а также учитывая, что в силу реальной кристаллической структуры воздействие сжимающих одноосных напряжений σ_{\perp} будет сопровождаться возникновением в слоистом кристалле TlInS_2 и сдвиговых деформаций, и, наконец, принимая во внимание результаты публикации [7], можно утверждать, что отличия в поведении $\epsilon(T)$ для кристаллов TlInS_2 , выбранных из разных технологических партий, можно объяснить различием в величинах макроскопических сдвиговых деформаций.

В свете вышесказанного представляет интерес обнаружение еще двух типов зависимостей $\epsilon(T)$ в образцах TlInS_2 . Как явствует из рис. 5, а, температурный ход ϵ в одном из образцов TlInS_2 характеризуется тремя максимумами при температурах 200.3, 202.2 и 204.5 К. Можно предположить, что в образце TlInS_2 из этой партии в последовательности ФП реализуется третья соизмеримая фаза.

Наконец, обращает на себя внимание кривая $\epsilon(T)$ кристалла TlInS_2 (рис. 5, б), соответствующая результатам публикации [8]. Как видно из рис. 5, б, в поведении $\epsilon(T)$ не обнаруживаются аномалии в температурной области $\sim 204 \text{ К}$, а температурный ход $\epsilon(T)$ в области 201 К и в окрестности НФ характерен для классических несобственных сегнетоэлектриков с несоизмеримой фазой.

Определенная совокупность экспериментальных фактов, выявленных исследованием диэлектрических характеристик TlInS_2 в температурной области существования аномалии в форме «плеча» на кривой $\epsilon(T)$, — релаксационная дисперсия в радиочастотном диапазоне, тройная петля диэлектрического гистерезиса, регистрируемая вплоть до 170 К, характерный гистерезис в поведении $\epsilon(T)$ в режимах нагрева и охлаждения, а также заметное уменьшение величины

$\varepsilon(T)$ при термоциклировании (см. вставку б на рис. 1) — может рассматриваться как независимое подтверждение гипотезы о реализации в TlInS_2 ниже температуры ФП в сегнетофазу $T_c < 201$ К, хаотического состояния (впервые указанная гипотеза была выдвинута в работах [9, 10] при исследовании формы линии ИК и КРС спектров). Такое состояние существует вплоть до 170 К и характеризуется сосуществованием сегнетоэлектрических доменов фазы с $T_c = 201$ К и затянутых в сегнетофазу «остатков» полярных областей фазы, возникающей при 204 К.

Укажем, что заметные аномалии в области ~ 190 К были зарегистрированы также и на температурных зависимостях скоростей продольных и поперечных УЗ волн, распространяющихся как в плоскости, так и перпендикулярно им в TlInS_2 [6]. Поведение УЗ волн характеризуется гистерезисом ~ 3 К в указанной температурной области при температурном сканировании в режимах нагрева и охлаждения, что, естественно, можно отождествить с проявлением хаотического состояния в УЗ экспериментах.

Список литературы

- [1] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1271—1276.
- [2] Гашимзаде Ф. М., Гаджиев Б. Р. // Препринт № 199. ИФАН Азерб. респуб. Баку, 1986. 46 с.
- [3] Головкин В. А., Санников Д. Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3419—3424.
- [4] Санников Д. Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 2. С. 227—233.
- [5] Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. // УФН. 1980. Т. 130. № 4. С. 615—668.
- [6] Илисовский Ю. В., Стернин В. М., Сулейманов Р. А., Салаев Ф. М., Сеидов М. Ю. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 104—109.
- [7] Сулейманов Р. А., Сеидов М. Ю., Салаев Ф. М., Мамедов Т. С. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1829—1832.
- [8] Allakhverdiev K. R., Baranov A. I., Mamedov T. G., Sandler D. A., Sharifov Ya. R. // Ferroelectrics Letter. 1988. V. 8. N 156. P. 125—133.
- [9] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Нуров Ш., Гасанлы Н. М., Исмаилов Я. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3365—3368.
- [10] Аниязев А. А., Бурлаков В. М., Яхьяев М. Р. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2131—2133.

Институт физики АН Азербайджана
Баку

Поступило в Редакцию
27 июля 1992 г.