

О сегнетоэлектрическом фазовом переходе в политипах кристаллов β -TlInS₂

© Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов*, А.Н. Горб, Г.Л. Исаенко*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
03022 Киев, Украина

* Национальный транспортный университет,
01010 Киев, Украина

E-mail: gololo@ukr.net

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2007 г.)

В интервале температур $T = 160$ – 250 К проведены измерения диэлектрической проницаемости и рентгенографические исследования политипов c и $2c$ кристаллов β -TlInS₂. Обнаружены существенные отличия в температурном положении, последовательности и характере структурных фазовых переходов, связанных с образованием в этих политипах несоразмерно модулированных структур и возникновением сегнетоэлектрического состояния.

PACS: 07.85.Jy, 77.80.Bh

1. Введение

Таллий-индиевый дисульфид (TlInS₂) β -модификации относится к кристаллам с ярко выраженной слоистой структурой и при нормальных условиях принадлежит к пространственной группе C_{2h}^6 моноклинной сингонии [1]. Являясь сегнетоэлектриком-полупроводником, кристалл β -TlInS₂ привлекает внимание исследователей прежде всего необычностью температурных фазовых переходов (ФП), которые происходят в интервале $T = 160$ – 250 К. Впервые о наличии в кристаллах β -TlInS₂ двух структурных ФП: перехода в несоразмерную фазу и собственного сегнетоэлектрического ФП, который сопровождался смягчением моды, активной в ИК-спектре, сообщалось в [2]. Нейтроннографические исследования [3] подтвердили образование в кристаллах β -TlInS₂ несоразмерно модулированной структуры при температуре $T_i \approx 216$ К, а также показали, что ФП в полярную фазу происходит при температуре $T_i = 195$ – 202 К и сопровождается учетверением элементарной ячейки, т.е. является несобственным. Согласно результатам более поздних исследований [4], спонтанная поляризация в β -TlInS₂ возникает в результате ФП, происходящего при несколько иной температуре ($T \approx 204$ К), однако авторам работы не удалось установить параметр порядка такого перехода. О возможном существовании в кристаллах β -TlInS₂ при температуре $T \approx 207$ К еще одного ФП, связанного с возникновением полярного состояния, впервые сообщалось в [5], наличие такого перехода было позднее подтверждено авторами [6].

Были предложены два подхода [7,8], объясняющие последовательность температурных ФП в кристаллах β -TlInS₂. Первый основывался на привлечении модели несоразмерно-несоразмерных ФП, которая разработана применительно к переходам, связанным с волнами зарядовой плотности [7]. Согласно этой точке зрения, для кристаллов β -TlInS₂ существуют температурные

области устойчивости двух различных несоразмерно модулированных структур (НСФ-I и НСФ-II) и имеет место последовательность температурных ФП: парафаза $\xrightarrow{(T_i=216 \text{ К})}$ НСФ-I $\xrightarrow{(T_i=204 \text{ К})}$ НСФ-II $\xrightarrow{(T_c=202 \text{ К})}$ сегнетофаза.

Второй подход основан на предположении, согласно которому в кристаллах β -TlInS₂ слабые внутрикристаллические возмущения (структурные дефекты, неконтролируемые примеси) могут приводить к расщеплению ФП в несоразмерную фазу на два близко расположенных по температуре перехода [8]. В рамках этого подхода несоразмерная фаза возникает при температуре $T_{i1} \sim 216$ К, а при $T_{i2} \sim 206$ К происходит смена несоразмерностей, каждая из которых связана с соразмерными фазами, реализующимися при температурах $T_{c1} \sim 201$ К и $T_{c2} \sim 204$ К. Полярные фазы, возникающие при двух последних температурах, сосуществуют до температуры $T = 190$ – 195 К, при которой возникает однородное сегнетоэлектрическое состояние.

Однако важно отметить, что в представленных моделях не уделялось должного внимания политипии кристаллов β -TlInS₂, несмотря на обнаруженные уже в первых работах по исследованию физические свойства этого соединения политипы, которые различались по своим оптическим свойствам [9,10]. Позднее было установлено, что два политипа кристаллов β -TlInS₂ также значительно различаются по своим акустическим свойствам и характеру изменения с температурой диэлектрической проницаемости ϵ [11]. В дальнейшем это было подтверждено при более тщательных исследованиях температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ кристаллов β -TlInS₂ [8,12,13]. В [14] была предпринята попытка установить соответствие вида зависимости $\epsilon(T)$ определенному политипу моноклинной модификации кристаллов TlInS₂, при этом принадлежность образцов соответствующему политипу определялась по их рентгеновским дифрактограммам, полученным при комнатной температуре.

Поэтому для выяснения влияния политипа на последовательность и характер ФП в кристаллах β -TlInS₂, в особенности на образование сегнетофазы, в интервале температур $T = 160$ – 250 К нами были проведены измерения величины ε и рентгенографические исследования одних и тех же образцов, изготовленных из разных технологических партий.

2. Методика эксперимента и образцы

Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических образцов β -TlInS₂ при отражении от плоскостей скола (001) были получены с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (излучение — $\text{Co } K_{\alpha_{1,2}}$; монохроматор Ge (111), режим рентгеновской трубки БСВ-29 Co : напряжение 35 кВ, сила тока 30 мА). Измерения в диапазоне углов $2\theta = 3$ – 120° проводились в режиме пошагового сканирования с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02$ – 0.05° и временем накопления в точке $t = 5$ – 30 с (в зависимости от углового интервала). Образцы размещались в стандартной низкотемпературной камере УРНТ-180. Точность поддержания температуры составляла 0.5 К (подробнее методику см. в [15]). Величина параметра c кристаллической решетки β -TlInS₂ для политипа c определялась по угловому положению рефлекса (00.12), который отчетливо разделен на два компонента, соответствующих $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линиям (в случае политипа $2c$ использовали рефлекс (00.24)). Каждый из указанных компонентов аппроксимировали своей псевдофункцией Фойгта, параметры которой варьировались в процессе подгонки. Положение максимумов $K\alpha_2$ - и $K\alpha_1$ -линий отождествлялось с положением центров тяжести соответствующих аппроксимирующих функций. Важно отметить, что при изменении температуры в диапазоне 160–300 К лоренцева и гауссова составляющие ширины псевдофункций Фойгта оставались практически неизменными, что позволило считать инструментальную функцию дифрактометра не зависящей от температуры. Значение параметра c определяли как по $K\alpha_1$ - так и по $K\alpha_2$ -линиям, при этом считали, что угол $\beta = 100.21^\circ$ [1]. Точность определения параметра c была не хуже 0.002 \AA .

Диэлектрическую проницаемость ε в направлении, перпендикулярном слою кристаллов β -TlInS₂, измеряли на частоте 1 МГц с помощью моста переменного тока Е7-12. Температура измерялась медь-константановой термопарой (точность 0.1 К) и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 К с использованием терморегулятора ВРТ-2. Образцы представляли собой те же самые пластинки, которые использовались при рентгенографических исследованиях, их типичный размер $5 \times 8 \times 1 \text{ mm}$. В качестве контактов применялась индий-галлиевая паста, которую наносили на предварительно обезжиренные зеркальные поверхности естественного скола (001). Исследовались образцы, изготовленные из слитков β -TlInS₂, выращенных модифицированным методом Бриджмена.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На начальном этапе исследований при комнатной температуре были получены дифрактограммы образцов, изготовленных из разных слитков β -TlInS₂. Обнаружено, что дифрактограммы образцов, изготовленных из трех слитков, качественно одинаковы, а для образцов из четвертого слитка характерным является наличие в исследованном угловом диапазоне значительно большего числа рефлексов типа (00*l*). Типичные штрихдиаграммы рентгеновских дифракционных спектров для образцов первого типа представлены на рис. 1, *a* (образец В2), а для образцов второго типа — на рис. 1, *b* (образец Т4).

Следует отметить, что при индировании структурных рефлексов, представленных на рис. 1, *a*, существует некоторая неопределенность. С одной стороны, для кристаллов пространственной группы C_{2h}^6 рефлексы типа (00*l*) с нечетными значениями l являются запрещенными [16]. Как видно из рис. 1, *a*, в этом случае для образца В2 интенсивности рефлексов, для которых $l = 4m$ ($m = 1, 2, 3, \dots$), на три-четыре порядка пре-

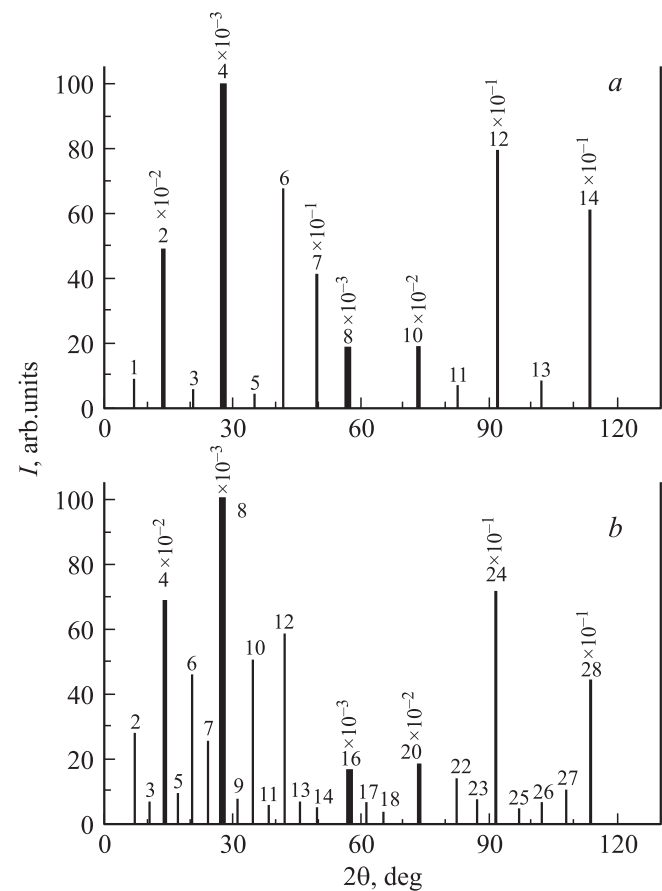


Рис. 1. Штрихдиаграммы рентгеновских дифракционных спектров (при комнатной температуре) образцов β -TlInS₂, изготовленных из различных слитков. *a* — политип c , образец В2 ($c = 15.156 \text{ \AA}$); *b* — политип $2c$, образец Т4 ($c' = 2c = 30.312 \text{ \AA}$).

вышают интенсивности линий, для которых $l = 4m + 2$. Эти результаты совпадают с данными [16], согласно которым при комнатной температуре параметр элементарной ячейки $c \approx 30 \text{ \AA}$.

С другой стороны, согласно [17], в слоистых кристаллах нарушение упаковки слоев приводит к появлению запрещенных рефлексов, интенсивность которых приблизительно на четыре порядка меньше интенсивности разрешенных. В этой связи важно, что для изоморфного аналога $\beta\text{-TlInS}_2$ — кристаллов TiGaSe_2 — при комнатной температуре обнаружен частичный одномерный беспорядок вдоль оси C , обусловленный наличием нарушений в стыковке слоев [18]. Поэтому авторы склонны считать, что слабоинтенсивные рефлексы типа $(00l)$, наблюдаемые для $\beta\text{-TlInS}_2$, возникают благодаря дефектам упаковки и характеризуются нечетными значениями l . Тогда для образцов B при комнатной температуре параметр $c = 15.156 \text{ \AA}$.

Сравнивая рис. 1, a и b , можно видеть, что для образцов второго типа в исследованном угловом диапазоне не наблюдается значительно большее число рефлексов. Анализ углового положения этих рефлексов свидетельствует о том, что они отвечают политипу с вдвое большим значением параметра c , т.е. при комнатной температуре для образцов второго типа параметр $c' = 2c = 30.312 \text{ \AA}$. Таким образом, установлено, что кристаллы TlInS_2 разных технологических партий, которые исследовались в настоящей работе, относятся к двум политипам с разными значениями параметра c элементарной ячейки: c и $2c$.

В дальнейшем для образцов TlInS_2 политипов c и $2c$ были получены значения параметра элементарной ячейки c при различных температурах в интервале $T = 160\text{--}250 \text{ K}$. В частности, на рис. 2, a представлены температурные зависимости этого параметра для политипа c . Как видно, на зависимости $c(T)$ наблюдаются две отчетливо выраженные аномалии: излом при температуре $T_i \approx 215 \text{ K}$ и скачкообразное изменение параметра c ($\Delta c \approx 0.004 \text{ \AA}$) при $T_c = 197 \text{ K}$ (отрезки прямых на рис. 2, a, b представляют результаты линейной аппроксимации методом наименьших квадратов на соответствующих участках). Отметим, что эти данные практически совпадают с результатами, опубликованными ранее [16]. Согласно [16], излом на зависимости $c(T)$ соответствует ФП второго рода и связан с переходом из парафазы в несоизмерную фазу, а скачкообразное изменение параметра c обусловлено сегнетоэлектрическим ФП первого рода. Существенно, что в интервале температур $T = 160\text{--}215 \text{ K}$ для политипа c не удалось обнаружить сверхструктурные максимумы, соответствующие образованию несоизмерной фазы. Этот результат согласуется с данными работы [1], в соответствии с которыми несоизмерная модуляция структуры в кристаллах TlInS_2 характеризуется волновым вектором $\mathbf{q}_i = (0.044, 0, 0.25)$, а значит, сверхструктурные сателлиты вблизи отражений типа $(00l)$ наблюдаться не могут. В то же время нами обнаружено, что ФП при

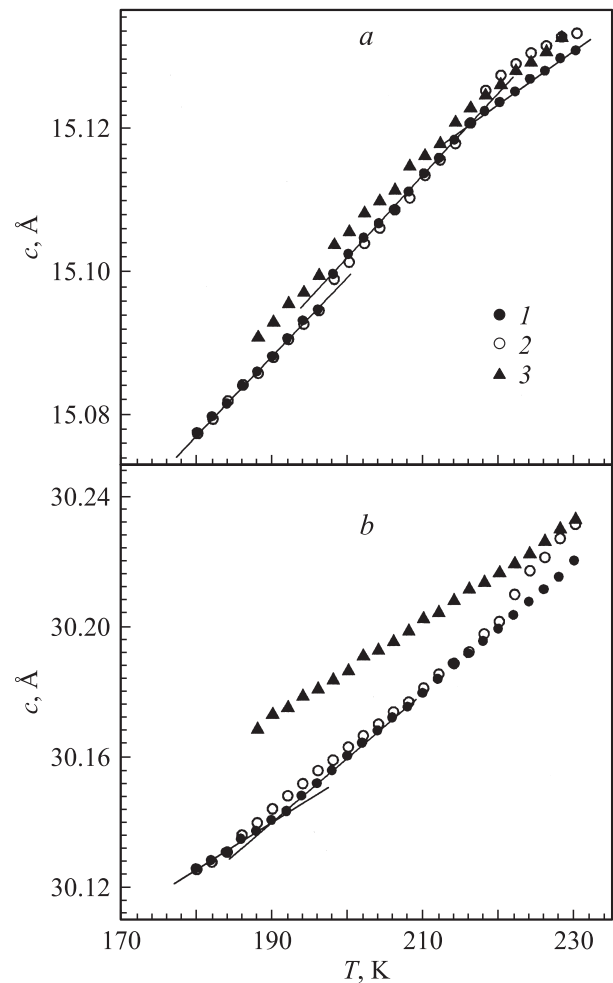


Рис. 2. Температурные зависимости параметра c элементарной ячейки кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$. 1 — охлаждение, 2 — нагрев, 3 — повторное охлаждение. a — политип c (образец B2), b — политип $2c$ (образец T4).

температуре $T_c = 197 \text{ K}$ в политипе c сопровождается мультипликацией элементарной ячейки, о чем свидетельствуют зарегистрированные нами сверхструктурные максимумы, соответствующие соразмерной фазе с волновым вектором $\mathbf{q}_c = (0, 0, 0.25)$. Таким образом, рентгенографические данные, полученные для политипа c , указывают на учетверение элементарной ячейки вдоль оси C и подтверждают результаты нейтронографических исследований кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ [3].

Температурная зависимость параметра элементарной ячейки $c(T)$ для политипа $2c$ представлена на рис. 2, b . Как видно, зависимость $c(T)$ для этого политипа существенно отличается от таковой для образцов политипа c . Прежде всего отсутствует характерный излом при температуре $T = 215 \text{ K}$, а вблизи $T = 197 \text{ K}$ не наблюдается скачка значений параметра c . Важно отметить, что отсутствие скачка значений параметра c при $T = 197 \text{ K}$ подтверждается тем фактом, что при температурах $T < T_c = 197 \text{ K}$ сверхструктурные макси-

мумы ($00.l \pm \delta$), свидетельствующие о мультипликации ячейки, обнаружены не были. Следовательно, можно полагать, что в образцах политипа $2c$ сегнетоэлектрической ФП, который сопровождается учетверением элементарной ячейки вдоль оси C , в интервале температур $T = 160\text{--}250\text{ К}$ не происходит. В то же время незначительный излом на зависимости $c(T)$ для этого образца при первом охлаждении проявляется при более низкой температуре $T \approx 193\text{ К}$. Зависимость $c(T)$ при нагреве образца $T4$ в отличие от образцов политипа c не совпадает с зависимостью $c(T)$ при первом охлаждении. Это различие заметно в области температур $T = 190\text{--}200\text{ К}$ и, особенно, при температурах, превышающих $T = 219\text{ К}$, где наблюдается значительный излом на зависимости $c(T)$. Таким образом, для кристаллов политипа $2c$ выявлено наличие глобального температурного гистерезиса, характерного для кристаллов, которые в интервале температур термоциклирования находятся в несоразмерной фазе. Однако при этом для образцов политипа $2c$, как и для образцов политипа c , модуляционные сателлиты, соответствующие несоразмерной фазе, зарегистрировать не удалось.

Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon/\varepsilon = [\varepsilon(T) - \varepsilon]/\varepsilon$ для тех же самых образцов политипов c и $2c$ кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ представлены на рис. 3 (на вставке — температурные зависимости величины, обратной диэлектрической проницаемости). Как видно, для политипа c (кривая 1) наблюдаются две отчетливо выраженные аномалии: размытый максимум при температуре $T_i \approx 215\text{ К}$ и значительный пик при $T_c = 197\text{ К}$. Температурные положения этих аномалий совпадают соответственно с изломом и скачком на температурной зависимости параметра $c(T)$ того же образца $B2$ кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$. Существенно, что для политипа c зависимость $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ (кривая 1) совпадает (по крайней мере, это относится к виду и температурному положению аномалий) с зависимостью, полученной при измерениях диэлектрической проницаемости вдоль слоев кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ авторами недавно опубликованной работы [19]. Следовательно, с учетом результатов [19] можно утверждать, что в политипе c сегнетоэлектрический ФП первого рода, происходящий при $T_c = 197\text{ К}$, является несобственным, а несоразмерная фаза возникает в результате ФП второго рода при температуре $T_i \approx 215\text{ К}$. Таким образом, согласно классификации, используемой в [20], политип c кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ относится к типу I несоразмерно модулированных структур.

Для политипа $2c$ изменения диэлектрической проницаемости в интервале температур $T = 160\text{--}250\text{ К}$ (кривая 2) выражены слабее, чем для политипа c . При этом на зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ наблюдаются три максимума: отчетливо выраженный при температуре $T_i \approx 219\text{ К}$ и два близко расположенных при температурах $T_1 \approx 202\text{ К}$ и $T_2 \approx 206\text{ К}$. Обращает на себя внимание то, что максимум при температуре $T_1 \approx 202\text{ К}$ сопровождается резким уменьшением ε при понижении температуры,

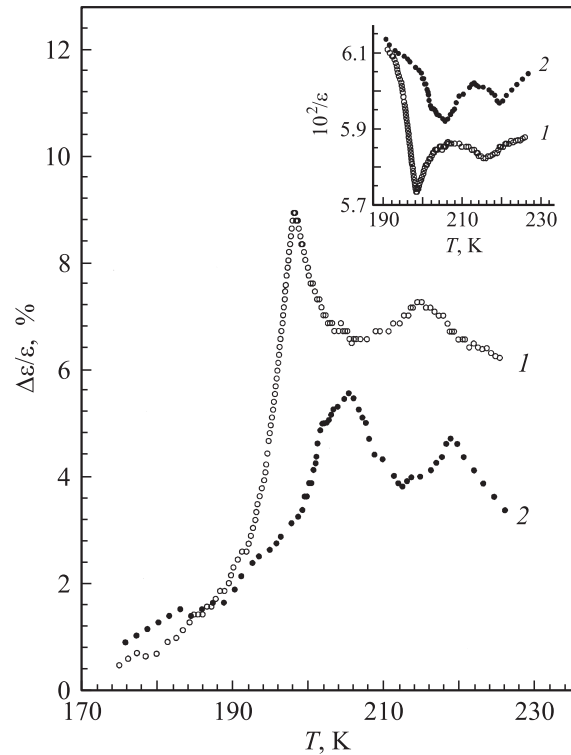


Рис. 3. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon/\varepsilon = [\varepsilon(T) - \varepsilon]/\varepsilon$ двух различных политипов кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$. На вставке — зависимости в координатах $\varepsilon^{-1} - T$. 1 — политип c (образец $B2$), 2 — политип $2c$ (образец $T4$).

в отличие от максимума при $T_2 \approx 206\text{ К}$. Последний, по всей видимости, связан с переходом в „антисегнетоэлектрическое“ состояние, по крайней мере это соответствует результатам [5]. Отметим также, что вид зависимости $\varepsilon(T)$ для политипа $2c$ аналогичен зависимости, приведенной для кристаллов TlInS_2 в [4].

Сопоставление соответствующих температурных зависимостей $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ и $c(T)$ для политипов c и $2c$ позволяет утверждать, что в политипе $2c$ при температуре $T_i \approx 219\text{ К}$ происходит ФП второго рода: парафаза–несоразмерная фаза, а при $T_1 \approx T_{c2} \approx 202\text{ К}$ — сегнетоэлектрический ФП, который не сопровождается мультипликацией элементарной ячейки вдоль оси C . Выполнение закона Кюри–Вейсса при понижении температуры от $T_{c2} \approx 202\text{ К}$ (см. вставку на рис. 3), а также проявление в спектрах КРС кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ мягкой моды, частота которой в широкой области температур $30 \leq T \leq 200\text{ К}$ пропорциональна $(T_{c2} - T)^{1/2}$ [9], дают основание полагать, что кристаллы $\beta\text{-TlInS}_2$ политипа $2c$ являются сегнетоэлектриками, для которых переход в полярную фазу оказывается собственным, т.е. относятся к типу II несоразмерно модулированных структур. Тогда с учетом существования сросшихся политипов кристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$ [9] становится понятным механизм возникновения и сосуществования в этом со-

единении двух разных несоразмерно модулированных структур, одна из которых имеет двухкомпонентный параметр порядка, а для второй параметром порядка является одноосная спонтанная поляризация [21]. Однако следует отметить, что, согласно модели двух подрешеток, которая предложена в [20] для объяснения такого сосуществования, несобственный сегнетоэлектрический ФП должен происходить при более высокой температуре, чем собственный, а для политипов c и $2c$ наблюдается протиположная ситуация. Безусловно, для выяснения физических механизмов структурных ФП в кристаллах β -TlInS₂ необходимы дальнейшие исследования, однако полученные результаты свидетельствуют о том, что при их проведении очень важно учитывать политипизм таких кристаллов.

4. Заключение

Для политипов c и $2c$ кристаллов β -TlInS₂ обнаружены существенные отличия в температурном положении, последовательности и характере структурных ФП. Показано, что кристаллы политипа c относятся к несобственным сегнетоэлектрикам с несоразмерной фазой, у которых сегнетоэлектрический ФП первого рода происходит при температуре $T_c = 197$ К и сопровождается учетверением элементарной ячейки вдоль оси C , а переход из парафазы в несоразмерную фазу относится к ФП второго рода и наблюдается при температуре $T_i = 215$ К. В кристаллах политипа $2c$ сегнетоэлектрический ФП происходит при температуре $T_c = 202$ К и не сопровождается мультипликацией элементарной ячейки вдоль оси C . Для кристаллов этого политипа помимо ФП в несоразмерную фазу при температуре $T_i = 219$ К зарегистрирован дополнительный ФП при температуре $T = 206$ К.

Список литературы

- [1] S. Kashida, Y. Kobayashi, J. Phys.: Cond. Matter **11**, 1027 (1999).
- [2] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. ФТТ **25**, 3583 (1983).
- [3] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.А. Алиев, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 245 (1984).
- [4] В.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Н.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. ФТТ **26**, 1271 (1984).
- [5] Ю.В. Илизавский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. ФТТ **33**, 104 (1991).
- [6] K.R. Allakhverdiev, N.Türetken, F.M. Salaev, F.A. Mikailov. Solid State Commun. **96**, 827 (1995).
- [7] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ **38**, 3 (1996).
- [8] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Михайлов. ФТТ **35**, 348 (1993).
- [9] Г.Б. Абдуллаев, Г.И. Абугалыбов, А.А. Алиев, Л.С. Ларионкина, И.К. Нейманзаде, Э.Ю. Салаев. Письма в ЖЭТФ **38**, 525 (1983).
- [10] Г.И. Абугалыбов, А.А. Алиев, Л.С. Ларионкина, И.К. Нейманзаде, Э.Ю. Салаев. ФТТ **26**, 846 (1984).
- [11] А.Д. Беляев, Ю.П. Гололобов, В.Ф. Мачулин, К.Р. Аллахвердиев, Т.Г. Мамедов. УФЖ **33**, 582 (1988).
- [12] Т.Г. Мамедов. Автореф. докт. дис. ИФ АНАЗССР, Баку (1990). 44 с.
- [13] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Т.С. Мамедов. ФТТ **34**, 1829 (1992).
- [14] О.З. Алекперов, А.И. Наджафов. Неорган. материалы **40**, 1423 (2004).
- [15] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов. ФТТ **39**, 1652 (1997).
- [16] А.У. Шелег, О.Б. Плющ, В.А. Алиев. ФТТ **36**, 226 (1994).
- [17] А.У. Шелег, В.В. Зарецкий. ФТТ **28**, 935 (1986).
- [18] D. Müller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. B **438**, 258 (1978).
- [19] S.S. Babaev, E. Basaran, T.G. Mammadov, F.A. Mikailov, F.M. Salehli, Mir Hasan Yu Seyidov, R.A. Suleymanov. J. Phys.: Cond. Matter. **17**, 1985 (2005).
- [20] A.F. Mikailov, V. Rameev, A.M. Kulinekov, E. Şentürk, B. Aktaş. Physica B **334**, 13 (2003).
- [21] A.F. Mikailov, E. Basaran, E. Şentürk. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 727 (2001).