

НЕСОИЗМЕРИМО-НЕСОИЗМЕРИМЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СЛОИСТОМ КРИСТАЛЛЕ $TlInS_2$

© *Б.Р.Гаджиев, Мир-Гасан Ю.Сеидов, В.Р.Абдурахманов*

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан
(Поступила в Редакцию 9 января 1995 г.)

В рамках теории Ландау, основанной на разложении плотности свободной энергии по степеням параметра порядка (ПП), с учетом инварианта, содержащего пространственные производные второго порядка от компонент ПП, продемонстрирована возможность реализации в последовательности структурных фазовых превращений (ФП) в $TlInS_2$ несоизмеримо-несоизмеримого (НС-НС) ФП. Рассчитан температурный ход компоненты тензора диэлектрической восприимчивости χ_y и вектора спонтанной поляризации P_{sy} в НС фазе, а также выяснены особенности их температурного поведения в окрестности НС-НС ФП. Показано, что вблизи НС-НС ФП P_{sy} может принимать отличные от нуля значения. Проведено сравнение теоретических результатов с данными эксперимента. Получено качественное согласие.

Таллий-индиевый дисульфид ($TlInS_2$) принадлежит к классу сегнетоэлектриков-полупроводников со слоистой структурой. С понижением температуры при атмосферном давлении $TlInS_2$ испытывает последовательные структурные ФП из исходной параэлектрической фазы с пространственной группой симметрии C_{2h}^6 в НС фазу при $T_i = 216$ К, из НС фазы в сегнетоэлектрическую при $T_c \approx 201$ К (см., например, [1-4] и содержащиеся там ссылки). В НС фазе мягкая мода конденсируется вблизи края бриллюэновской зоны в точке, отвечающей волновому вектору $k_i = \delta(a^* + b^*) + 0.25c^*$, где $\delta = 0.012$ — параметр несоизмеримости, а a^* , b^* и c^* — векторы обратной решетки. При температуре T_c величина δ скачком обращается в нуль и кристалл переходит в несобственную, модулированную, соизмеримую фазу с волновым вектором $k_c = 0, 25c^*$ и вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя. Температурная зависимость диэлектрической восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса, при этом константа Кюри имеет порядок $\sim 10^3$, что характерно для ФП промежуточного типа (более подробно см. [1,5]).

Вместе с тем имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что картина последовательности структурных ФП в слоистом кристалле $TlInS_2$ весьма своеобразна и выходит за рамки

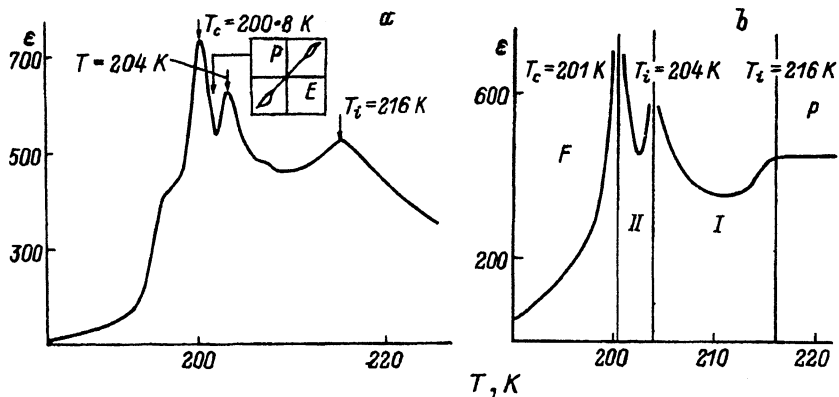


Рис. 1. а) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости TlInS_2 , измеренная на частоте 1 кГц. На вставке — двойная петля диэлектрического гистерезиса, регистрируемая в температурном диапазоне 204–201 К. Данные воспроизведены из [1]. б) Рассчитанная кривая статической диэлектрической проницаемости TlInS_2 вблизи точек структурных ФП. Профиль $\epsilon(T)$ в фазе НС I получен на основе соотношения (10), а в фазе НС II — на основе (20). Р — парафаза, F — сегнетофаза, I — НС I, II — НС II.

приведенной выше схемы. Так, например, в [1,4] при исследовании диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$) TlInS_2 в температурном интервале существования несоизмеримой сверхструктуры при $T = 206$ и 204 К были выявлены ярко выраженные аномалии (рис. 1), форма и температурное положение которых сильно отличаются для образцов, выбранных из различных технологических партий. Кроме того, ряд экспериментально установленных закономерностей [1,4,6], присущих кристаллу TlInS_2 только лишь в окрестности $T = 204$ К (таких как 1) наблюдение двойных петель диэлектрического гистерезиса (подобных антисегнетоэлектрическим) в достаточно сильных электрических полях в диапазоне температур 201–204 К; 2) отсутствие частотной дисперсии в радиочастотном диапазоне; 3) слабая чувствительность формы и практически отсутствие сдвига температуры аномалии $\epsilon(T)$ при $T = 204$ К в условиях воздействия на кристалл внешних полей определенной симметрии, таких как одноосное механическое напряжение, прикладываемое параллельно и перпендикулярно плоскости слоя TlInS_2 , и постоянное электрическое поле, прикладываемое вдоль плоскости слоя), позволил интерпретировать максимум $\epsilon(T)$ при $T = 204$ К как температурную точку ФП в состоянии, отличающееся антиупорядочением единичных дипольных моментов. Учитывая, что симметрия низкотемпературных полярных фаз TlInS_2 до настоящего времени экспериментально не выявлена, а также принимая во внимание реальность существования образцов TlInS_2 , в которых температурный ход ϵ вообще не испытывает никаких аномалий в окрестности 204 К, а характер температурного поведения ϵ вблизи T_z и T_c свойствен классическим несобственным сегнетоэлектрикам с промежуточной НС фазой [7], в [1] была предложена модель последовательности структурных ФП в TlInS_2 , опирающаяся на концепцию спонтанного расщепления (в зависимости от степени «чистоты» и структурного совершенства образцов

указанного соединения) ФП в соизмеримую фазу на два ФП, близко лежащих по температуре. Согласно этой модели, аномалию на кривой $\epsilon(T)$ при 206 К следует рассматривать как температурную точку смены несоизмеримостей, каждая из которых связана с соизмеримыми фазами, реализующимися при 201 и 204 К, причем фаза, устойчивая в диапазоне 201–204 К, обладает антисегнетоэлектрическими свойствами и характеризуется, как это следует из теоретико-группового анализа, пространственной группой симметрии S_2^1 . Казалось бы, из-за наличия инверсионной оси спонтанная поляризация P_{sy} кристалла должна обращаться в нуль в фазе с симметрией S_2^1 . Последнее, однако, не согласуется с экспериментальными данными [4] и может быть обусловлено присутствием в кристалле заряженных дефектов или крупномасштабных областей объемного заряда.

Наряду с вышеизложенным существует, как показано в [8,9], возможность альтернативного объяснения наблюдаемых антисегнетоэлектрических свойств $TlInS_2$ в интервале температур 201–204 К, опирающаяся на физическую модель, трактующую слоистый кристалл $TlInS_2$ как систему, в которой ФП в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу в различных слоях имеет место при разных температурах. При этом в кристалле в конечном интервале температур может быть устойчивой структура из несоизмеримых и соизмеримых полярных слоев, проявлением которой служит отличная от нуля величина спонтанной поляризации в НС фазе.

В данной статье предлагается новый подход к интерпретации особенностей в поведении диэлектрических характеристик слоистого кристалла $TlInS_2$ в окрестности $T = 204$ К, основанный на привлечении модели НС–НС ФП, подробно разработанной в литературе применительно к структурным ФП в кристаллах, связанным с волнами зарядовой плотностью [10,11]. Такой подход основан прежде всего на результатах исследования влияния гидростатического давления на физические свойства $TlInS_2$ в области структурных ФП [12,13]. В работе установлено, что с увеличением гидростатического давления температуры всех ФП в $TlInS_2$ смещаются по температурной шкале в сторону более высоких температур с различными по величине барическими коэффициентами. Кроме того, воздействие гидростатического давления приводит к появлению на фазовой диаграмме $TlInS_2$ новой фазы, устойчивой при давлениях $p \geq 0.5$ ГПа, и образованию в p, T -плоскости тройной точки с координатами $p = 0.53$ ГПа и $T = 245$ К, в которой находятся в равновесии парафаза, НС фаза с температурой ФП $T_i = 216$ К и фаза, наблюдаемая в нагруженном кристалле при $p \geq 0.53$ ГПа. Поэтому, вообще говоря, нельзя полностью исключать возможность существования на p, T -диаграмме $TlInS_2$ критической точки Лифшица (ТЛ).

Феноменологическая теория структурных ФП в $TlInS_2$, основанная на модели несобственного сегнетоэлектрика с промежуточной НС фазой, была развита в [14–16]. Теория основана на рассмотрении структуры НС фазы как длиннопериодической пространственной модуляции структуры низкотемпературной соизмеримой фазы [17], что соответствует учету в разложении плотности свободной энергии линейных по градиентам инвариантов. Теория была применима для подробного анализа диэлектрических характеристик $TlInS_2$ и особенностей в

Неприводимые представления $D_1^{(*k_0)}$, $D_2^{(*k_0)}$
 пространственной группы симметрии C_{2h}^6 ,
 соответствующие точке бриллюэновской
 зоны с координатами $k_0 = (0; 0; 0.25)$

	$(E/0)$	(σ_h/τ)	(C_2/τ)	$(J/0)$
$D_1^{(*k_0)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^* & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$D_2^{(*k_0)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\epsilon \\ -\epsilon^* & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

П р и м е ч а н и е. E — единичный элемент, C_2 — ось симметрии второго порядка, J — пространственная инверсия, σ_h — плоскость отражения, $\tau = t_3/2$ — неэлементарная трансляция, $\epsilon = \exp(-i\pi/4)$.

их температурном поведении в окрестности ФП. Ограниченная применимость теории наиболее наглядно проявляется при сопоставлении экспериментальных результатов с теоретически рассчитанными в температурном интервале 206–201 К. Для полноты изложения кратко обсудим основы теории, затем получим интересующие нас соотношения, укажем на связь их с экспериментом и проиллюстрируем изложенное несколькими подходящими примерами.

Как уже упоминалось, в парафазе $TlInS_2$ обладает несимморфной пространственной группой симметрии C_{2h}^6 . Решетка моноклинная с центрированным основанием (Γ_m^b). Трансляционные векторы прямой решетки могут быть выбраны в виде $t_1 = (\frac{a}{2}; \frac{b}{2}; 0)$, $t_2 = (-\frac{a}{2}; \frac{b}{2}; 0)$, $t_3 = (0; 0; c)$, где a , b , c — оси базисной ячейки, причем ось b совпадает с кристаллографической осью симметрии второго порядка ($b \parallel C_2$), а ось c составляет небольшой угол $\sim 10^\circ$ с направлением нормали к слоям [18].

ФП в $TlInS_2$ сопровождается учетверением элементарной ячейки парафазы вдоль направления c . Очевидно, что в качестве ПП можно выбрать величины, преобразующиеся по неприводимым представлениям (НП) пространственной группы симметрии C_{2h}^6 с волновым вектором $k_0 = 0.25g_3$, где $g_3 = 2\pi(t_1 \times t_2)/(t_1(t_2 \times t_3))$ — вектор обратной решетки. НП, соответствующие точке k_0 , для элементов фактор-группы по подгруппе трансляций представлены в таблице (более подробно см. [14]). Двумерные НП $D_1^{(*k_0)}$, $D_2^{(*k_0)}$ вещественны, поскольку удовлетворяют критерию Херринга [19]. Целый базис инвариантов, отвечающих указанным НП, состоит из следующих функций

$$\eta_1 \eta_2, \quad \eta_1^8 + \eta_2^8, \quad (1)$$

где η_1, η_2 — двухкомпонентный ПП, образующий базис для НП $D_1^{(*k_0)}$ и $D_2^{(*k_0)}$ группы C_{2h}^6 . Кроме того, трансформационные свойства ПП допускают наличие градиентных инвариантов

$$\eta_1 \nabla_z \eta_2 - \eta_2 \nabla_z \eta_1, \quad \nabla_z \eta_1 \nabla_z \eta_2, \quad \Delta_z \eta_1 \Delta_z \eta_2 \quad (2)$$

(по кристаллографической установке в осях парафазы $x = a$, $y = b$, $z = c$).

Таким образом, плотность свободной энергии с учетом инвариантов, обеспечивающих взаимодействие компонент $\Pi\Pi$ с компонентой вектора поляризации P_y , направленной вдоль полярной оси, выберем в виде

$$f(z) = \frac{\alpha}{2}\eta_1\eta_2 + \frac{\beta}{2}(\eta_1\eta_2)^2 + i\frac{\delta}{2}\left(\eta_1\frac{d\eta_1}{dz} - \eta_2\frac{d\eta_2}{dz}\right) + \frac{k}{2}\frac{d\eta_1}{dz}\frac{d\eta_2}{dz} + \frac{\lambda}{2}\frac{d^2\eta_1}{dz^2}\frac{d^2\eta_2}{dz^2} + \frac{\gamma}{2}(\eta_1^8 + \eta_2^8) + i\zeta(\eta_1^4 - \eta_2^4)P_y + \frac{q}{2}(\eta_1\eta_2)P_y^2 + \frac{1}{2\chi_y^0}P_y^2 - P_y E_y, \quad (3)$$

в предположении о линейной температурной зависимости одного коэффициента $\alpha = \alpha_0(T - T_i)$ остальные коэффициенты постоянны и положительны; E_y — соответствующая компонента электрического поля. В (3) опущены инварианты шестого и восьмого порядка, не зависящие от фазы, и члены, описывающие взаимодействие $\Pi\Pi$ с деформациями решетки. Анизотропия кристалла $TlInS_2$ учтена в выражении (3) в той форме, в какой это необходимо для целей данной статьи.

Для исследования плотности свободной энергии в НС фазе удобно ввести полярные координаты на плоскости $\Pi\Pi$, $\eta_1 = \eta_2^* = \rho \exp(-i\varphi)$. Тогда в приближении постоянной амплитуды ($d\rho/dz = 0$) [20] будем иметь

$$f(z) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{2}\rho^4 - \delta\rho^2\varphi' + \frac{k}{2}\rho^2(\varphi')^2 + \gamma\rho^8 \cos(8\varphi) + \frac{\lambda}{2}\rho^2(\varphi'')^2 + 2\zeta\rho^4 \sin(4\varphi)P_y + \frac{q}{2}\rho^2 P_y^2 + \frac{1}{2\chi_y^0}P_y^2 - P_y E_y. \quad (4)$$

Существующие на сегодняшний день экспериментальные данные по причинам, которые были указаны выше, не позволяют сделать однозначного заключения о реальности линий $\Phi\Pi$, отвечающих ТЛ на фазовой диаграмме слоистого кристалла $TlInS_2$. Поэтому обратимся за помощью к общим качественным рассуждениям.

Как известно [21], даже небольшие отклонения от стехиометрии, возникающие при синтезе $TlInS_2$ или при термообработке, составляют анионную подрешетку серы без изменений, создавая избыток или недостаток металла (Tl, In). Эти флуктуации плотности вакансий, неравномерно распределенные по кристаллу, могут рассматриваться как собственные структурные дефекты. Большое количество собственных дефектов, наличие других неконтролируемых примесей, микро- и макротрещины, зарождающиеся в местах концентрации локальных напряжений, могут быть источником спонтанного искажения фазовой диаграммы слоистого кристалла $TlInS_2$, в том числе реализации на ней линии ТЛ.

Таким образом, из физических соображений ясно, что вдали от линии ТЛ инвариант с коэффициентом λ несуществен; вклад отмеченного инварианта начинает проявляться вблизи от линий $\Phi\Pi$, отвечающих ТЛ, когда коэффициент $k = k(p, T, n)$ при инварианте в разложении плотности свободной энергии (4) близок к нулю [22] (n — степень структурного несовершенства исследуемого кристалла). Следовательно, температуру, при которой начинает проявляться вклад инварианта с коэффициентом λ , можно трактовать как температурную точку НС-НС $\Phi\Pi$, обладающего чертами $\Phi\Pi$ первого рода [10,11].

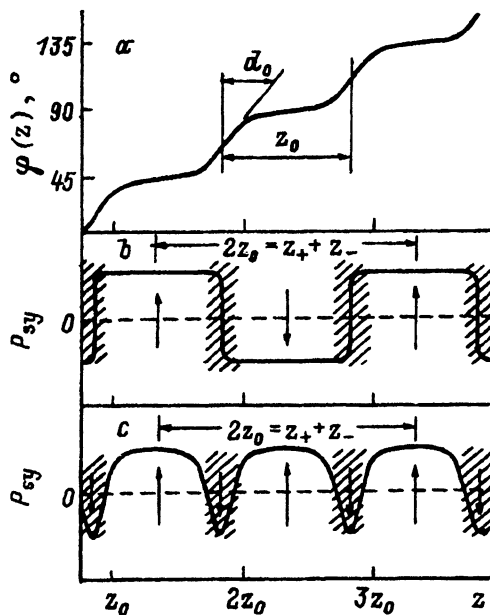


Рис. 2. Пространственное изменение фазы φ несоизмеримой волны модуляции TlInS_2 как функция координаты z (а); волна «замороженной» поляризации \bar{P}_{sy} , обусловленная смещением частиц при образовании несоизмеримой сверхструктуры: в температурном интервале существования НС I (б) и в области устойчивости фазы НС II (с).

Пространственная координата z изменяется в единицах межсолитонного расстояния z_0 , d_0 — ширина солитона. Стрелки — направления локальной поляризации на участках доменоподобных солитонов и в областях, соответствующих по структуре соизмеримой полярной фазе. Заштрихованные участки представляют фазовые солитоны.

Проанализируем вначале особенности температурного поведения диэлектрических характеристик TlInS_2 в окрестности ФП в НС I при $T_i = 216$ К. Минимизируя выражение для свободной энергии $F = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} f(z) dz$ по переменной $\varphi(z)$, в приближении постоянной амплитуды получим нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$k\rho^2 \varphi'' + 16\tilde{\gamma}\rho^8 \sin(8\varphi) - 8(\chi_y^0)^{-1} \zeta \rho^4 E_y \cos(4\varphi) = 0, \quad (5)$$

где $\tilde{\gamma} = \gamma + \zeta^2 / \chi_y$. Первый интеграл (5) имеет вид

$$\frac{k}{2} (\varphi')^2 = \nu - 2\tilde{\gamma}\rho^6 \sin(4\varphi) + 2\zeta(\chi_y^0)^{-1} \rho^2 E_y \sin(4\varphi), \quad (6)$$

где ν — постоянная интегрирования. Максимальная величина производной φ'_{\max} определяет ширину d_0 солитона (рис. 2, а), которая равна $\varphi'_{\max} = \sqrt{2\nu/k} = \frac{\pi}{4d_0}$. Введя функцию $g(u) = \Delta \sin^2 u - \psi \sin u$, где $\Delta = 2\tilde{\gamma}\rho^6$, $\psi = 2\zeta\rho^2 E_y \chi_y^{-1}$, и новую переменную интегрирования $u = 4\varphi$, получим решение уравнения (6) в виде

$$z = \frac{1}{4} \left(\frac{k}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{4\varphi} \frac{du}{(\nu - g(u))^{1/2}}. \quad (7)$$

Величина межсолитонного расстояния (период периодических решений $2z_0 = z_+ + z_-$ фазы параметра перехода $\varphi(z)$), разделяющая соседние области с противоположно направленными поляризациями (рис. 2, б, в), определяется как

$$z_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{k}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{du}{(\nu - g(u))^{1/2}}. \quad (8)$$

Вычислим среднее значение компоненты вектора поляризации \bar{P}_y на длине $2z_0$

$$\bar{P}_y = \frac{1}{2z_0} \int_0^{2z_0} P_y dy = \frac{E_y}{\varkappa_y^0} - \frac{\zeta \rho^4}{4z_0 \varkappa_y^0} \left(\frac{k}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin(u) du}{(\nu - g(u))^{1/2}}. \quad (9)$$

Нетрудно показать, что при $E_y = 0$ усредненная величина спонтанной поляризации исследуемого кристалла в НС фазе равна нулю.

Для компонента тензора диэлектрической восприимчивости и ее температурного поведения в фазе НС I имеем

$$\varkappa_y(T) = \frac{\varkappa_y^0}{\left[1 + b\left(1 - \frac{T}{T_i}\right)\right]} \left\{ 1 + \frac{1}{c\left[1 + b\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right] + 1} \left[\frac{E(k)}{(1 - k^2)K(k)} - 1 \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь $K(k)$ и $E(k)$ — полные эллиптические интегралы I и II рода соответственно, a , b и c — некоторые постоянные, составленные из алгебраических комбинаций коэффициентов разложения плотности свободной энергии, а температурный ход параметра k определяется соотношением

$$\frac{E(k)}{k} = \frac{1}{a\left[c + \frac{1}{1 + b(1 - T_i/T)}\right]} \frac{1}{(1 - T/T_i)^{3/2}}.$$

Перейдем теперь к выводу соотношений, характеризующих особенности в поведении $P_{sy}(T)$ и $\varkappa_y(T)$ в окрестности НС-НС ФП при $T_i = 204$ К и в области устойчивости фазы НС II, считая, что коэффициент $k(p, T, n)$ при градиентном инварианте разложения (4), обеспечивающем устойчивость фазы НС I, пренебрежимо мал. Заметим, что, согласно [22], $k(p, T, n) = 0$ только вдоль линии ТЛ и отличается знаком по обе стороны от линии ТЛ ($k > 0$ в НС I и $k < 0$ в НС II).

Воспользовавшись процедурой минимизации функционала (4), приходим к уравнению Эйлера

$$\lambda \rho^2 \varphi^{(4)} - k \rho^2 \varphi'' - 8\tilde{\gamma} \rho^8 \sin(8\varphi) + 8\zeta \rho^4 \frac{E_y}{\varkappa_y^0} \cos(4\varphi) = 0. \quad (11)$$

Первый интеграл полученного нелинейного дифференциального уравнения (11) легко получить

$$\lambda \rho^2 \left[\varphi' \varphi''' - \frac{1}{2} (\varphi'')^2 \right] - \frac{k}{2} \rho^2 (\varphi')^2 - 2\tilde{\gamma} \rho^8 \sin^2(4\varphi) + \frac{2\zeta}{\varkappa_y^0} \rho^4 \sin(4\varphi) + \tilde{\gamma} \rho^6 = \mu, \quad (12)$$

где μ — постоянная интегрирования.

Сделаем в (12) замену переменных $S(\varphi) = (\varphi')^2$ и $\sin(4\varphi) = t$. В результате уравнение (12) принимает вид

$$8\lambda \rho^2 \left\{ (1 - t^2) S(t) S''(t) - t S(t) S'(t) - \frac{1}{4} (1 - t^2) (S'(t))^2 \right\} - \frac{k}{2} \rho^2 S(t) - 2\tilde{\gamma} \rho^2 t^2 + \frac{2\zeta \rho^4}{\varkappa_y^0} t + \tilde{\gamma} \rho^6 = \mu. \quad (13)$$

Будем искать решение уравнения (13) в виде $S(t) = A + Bt$. Подстановка в (13) дает следующие соотношения для величин A и B :

$$A = \frac{3\zeta}{4\sqrt{-\tilde{\gamma}\lambda}} \frac{1}{\rho x_y^0} E_y - \frac{k}{16\lambda}, \quad B = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{-\frac{\tilde{\gamma}}{\lambda}} \rho^3. \quad (14)$$

Тогда уравнение (14) принимает вид

$$\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = A + B \sin(4t), \quad (15)$$

его решение, имеющее физический смысл, есть

$$z = - \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{\sqrt{A + B \sin(4t)}}. \quad (16)$$

Ширина солитона в рассматриваемой модели d_0 , определяемая как максимум φ'_{\max} , равна

$$d_0 = \frac{\pi}{8\sqrt{A+B}}, \quad (17)$$

а период периодических решений $2z_0 = z_+ + z_-$ (межсолитонное расстояние) вблизи от линии ТЛ

$$z_0 = \frac{K(k)}{\sqrt{A+B}}. \quad (18)$$

Топологию солитонных образований в фазе НС I слоистого кристалла TlInS_2 и в области устойчивости фазы НС II, а также картину пространственного изменения фазы III от z для обеих несоизмеримостей, рассчитанные на основе соотношений (8), (9), иллюстрирует рис. 2.

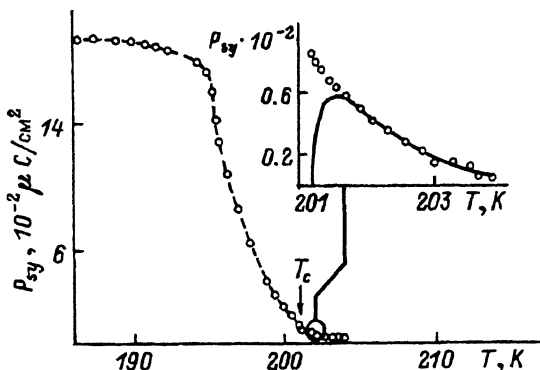
На основании рассмотренного легко получить выражения для плотности солитонов, величины, равной той доле объема кристалла, которая занята несоизмеримыми доменными стенками.

$$n_s = \frac{d_0}{z_0} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{K(k)}. \quad (19)$$

Необходимо, однако, специально подчеркнуть следующее важное положение. Как известно [23], вблизи температурной точки ФП в соизмеримую сегнетофазу несоизмеримости, локализуясь в регулярную решетку солитонных плоскостей (перпендикулярных кристаллографической оси c для TlInS_2), образуют «полосатую» слоистую структуру, состоящую из параллельных солитонных доменных образований с зависимостью от температуры периодом. Наличие двух типов солитонных режимов и их сосуществование в совокупности со слоистостью реальной кристаллической решетки могут привести к «мозаичности» в расположении фазовых солитонов в структуре TlInS_2 и тем самым к особым интерференционным эффектам, аналогичным [24], наблюдаемым в области температур, примыкающих к точке ФП в соизмеримую сегнетофазу.

Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла TlInS_2 .

Данные соответствуют публикациям [4,5]. На вставке — сравнение результатов расчета среднего значения спонтанной поляризации в окрестности НС-НС ФП и в температурном интервале устойчивости фазы НС II с экспериментальными данными. Сплошная линия — расчет, кружки — результаты измерений.



В связи с тем что все преобразования носят громоздкий характер, приведем лишь окончательные соотношения, характеризующие температурное поведение среднего значения \bar{P}_y и χ_y в области фазы НС II.

$$\chi_y = \frac{1}{\chi_y^0} + \frac{3\sqrt{3}\zeta^2}{64(\chi_y^0)^2\tilde{\gamma}} \left\{ \frac{8}{1-r^2} \left(\frac{E(r)}{K(r)} \right)^2 - 1 \right\}, \quad (20)$$

$$\bar{P}_y = \frac{E_y}{\chi_y^0} + \frac{2\zeta\rho^4}{\chi_y^0} \left\{ (\sigma+1) \frac{E(r)}{K(r)} - \sigma \right\}, \quad (21)$$

где $r = \left[2/(1+\sigma) \right]^{1/2}$, $\sigma = \frac{A}{B}$.

Таким образом, главным результатом исследования, проведенного выше, является вывод о том, что среднее значение спонтанной поляризации слоистого кристалла TlInS_2 , рассчитанное на основе используемой модели НС-НС ФП, отлично от нуля при $E_y = 0$ в интервале существования фазы НС II, как это следует из (21). Физическое содержание этого результата заключается в том, что изменение структуры НС волны модуляции (увеличение периода и амплитуды волны поляризации, а также возрастание ширины доменов и областей, соответствующих по структуре соизмеримой фазе), которое имеет место при НС-НС ФП при $T_i = 204 \text{ K}$, должно привести к возрастанию суммарного дипольного момента в НС II TlInS_2 за счет неполной компенсации локальных дипольных моментов участков образца, занятых фазовыми солитонами, и областей соизмеримой полярной фазы (рис. 2, c). Рассматриваемая ситуация принципиально отличается от конфигурационного устройства «замороженной» волны компоненты поляризации вдоль полярной оси в фазе НС I исследуемого кристалла: локальные поляризованности доменоподобных солитонов с связанными соизмеримыми областями периодически компенсируются так, что $\bar{P}_{sy} = 0$ (рис. 2, b).

Рассмотрим теперь, в какой степени теоретические результаты соответствуют экспериментальным данным. График функции $\bar{P}_{sy}(T)$, описываемой формулой (21), приведен на рис. 3. Здесь же воспроизведены экспериментальные данные, соответствующие публикациям [4,5]. Из рис. 3 можно сделать вывод о том, что соответствие между теоретическими и экспериментальными данными вполне удовлетворительное.

Как видно из рис. 3, наибольшее отличие между теорией и экспериментом имеет место вблизи температуры ФП в соизмеримую сегнетофазу при $T_c = 201$ К: расчетная кривая спонтанной поляризации в интервале $T - T_c \approx 0.4$ К немонотонно уменьшается, стремясь к нулю при $T = T_c$, в то время как эксперимент демонстрирует монотонный рост \bar{P}_{sy} в отмеченном температурном диапазоне. По нашему мнению, в температурном интервале $T - T_c \approx 0.4$ К вклад в спонтанную поляризацию TlInS_2 обусловлен не только спецификой доменоподобных солитонов НС II фазы, но и зарождающимся сегнетоэлектрическим состоянием. Отметим также, что ниже T_c экспериментальная кривая $\bar{P}_{sy}(T)$ имеет параболическую зависимость, что указывает на несобственный характер сегнетоэлектрического состояния при $T < T_c$ в TlInS_2 [25]. Действительно, простой анализ (4) показывает, что в соизмеримой сегнетофазе ($\frac{d\varphi}{dx} = 0$, $\cos(8\pi) = 1$, $\rho^2 = -\frac{\alpha_0}{\beta}(T_c - T)$) температурная зависимость спонтанной поляризации определяется следующим соотношением:

$$P_{sy} = \frac{2\zeta\alpha_0}{\beta^2\pi} (T_c - T)^2.$$

На рис. 1, *b* представлена теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T) = 1 - 4\pi\chi_y(T)$, рассчитанная в фазе НС I на основании формулы (10) и в фазе НС II применением соотношения (20). Непосредственное сопоставление рассчитанного и измеренного (рис. 1, *a, b*) поведения $\varepsilon(T)$ вблизи структурных ФП в TlInS_2 показывает, что обе кривые хорошо согласуются.

Отметим еще следующие моменты. Как уже указывалось ранее, аномалия $\varepsilon(T)$ при $T_i = 204$ К, соответствующая НС-НС ФП в рассматриваемой модели, достаточно слабо чувствительна к внешним полям различной природы. Это обстоятельство, по-видимому, следует рассматривать как следствие жесткости доменоподобных солитонов фазы НС II к сдвиговым деформациям и к смещающим электрическим полям, что существенно не согласуется с устройством фазовых солитонов фазы НС I, способных к изменению своей топологии в условиях воздействия на кристалл внешних полей определенной симметрии [1, 6].

Нам представляется важным обсудить также вопрос о имеющемся рассогласовании между измеренным и рассчитанным поведением $\varepsilon(T)$ в высокотемпературной параэлектрической фазе (рис. 1, *a, b*). Примечательно то, что температурный ход ε TlInS_2 в параэлектрической фазе хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейсса, при этом константа и температура Кюри, определяемая экстраполяцией прямолинейных участков кривой $\varepsilon_{-1}(T)$, оказались равными $C = 5.2 \cdot 10^9$ К и $T_i = 216$ К (напомним, что с точки зрения феноменологической теории величина ε не зависит от T в парафазе, а в точке ФП в НС фазу испытывает излом [25]). По мнению авторов, наблюдаемое на опыте поведение $\varepsilon(T)$ TlInS_2 можно понять, если предположить наличие структурного беспорядка, обусловленного дополнительным разупорядочением Тl- или In-подрешеток в парафазе TlInS_2 , которое может быть связано с понижением потенциального барьера между разрешенными позициями ионов металла, занимающих центральные положения в структуре кристалла, при уменьшении температуры. Иными словами, парафаза

$TlInS_2$ близка по своим характеристикам к состоянию дипольного или структурного стекла. В настоящее время планируется проведение таких исследований, ориентированное на создание более полной теории слоистых кристаллов $TlInS_2$, сочетающих в себе свойства как полупроводников при комнатной температуре, так и диэлектриков в области низких температур.

Список литературы

- [1] Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Салаев Ф.М., Микаилов Ф.А. ФТТ **35**, 2, 348 (1993).
- [2] Allakhverdiev K.R., Mamedov T.G., Akinoglu B.G., Ellialtioglu S.S. Turkish J. Phys. **18**, 1, 1 (1984).
- [3] Аллахвердиев К.Р., Ахмедов Н.А., Мустафаев Н.Б., Тагиев М.М., Ибрагимов З.А. ФТТ **36**, 6, 1796 (1994).
- [4] Salaev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A. Ferroelectrics **131**, 1-4, 163 (1992).
- [5] Алиев Р.А., Аллахвердиев К.Р., Баранов А.И., Иванов Н.Р., Сардарлы Р.М. ФТТ **26**, 5, 1271 (1984).
- [6] Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Салаев Ф.М., Мамедов Т.С. ФТТ **34**, 6, 1829 (1992).
- [7] Allakhverdiev K.R., Baranov A.I., Mamedov T.G., Sandler D.A., Sarifov Ya.R. Ferroelectrics Lett. **8**, 156, 125 (1988).
- [8] Гаджиев Б.Р. ФНТ **17**, 7, 889 (1991).
- [9] Гаджиев Б.Р., Мамедов Н.Т., Годжаев Ф.Б. ФНТ **20**, 1, 59 (1994).
- [10] Walker M.B., Morelli R. Phys. Rev. **B38**, 7, 4836 (1988).
- [11] Morelli R., Walker M.B. Phys. Rev. Lett. **62**, 13, 1520 (1989).
- [12] Аллахвердиев К.Р., Баранов А.И., Мамедов Т.Г., Сандлер В.А., Шарифов Я.Н. ФТТ **30**, 6, 1751 (1988).
- [13] Аллахвердиев К.Р., Мамедов Т.Г., Пересада Г.И., Понятовский Е.Г., Шарифов Я.Н. ФТТ **27**, 3, 927 (1985).
- [14] Гашимзаде Ф.М., Гаджиев Б.Р. Препринт ИФАН АзССР № 199. Баку (1986). 46 с.
- [15] Гашимзаде Ф.М., Гаджиев Б.Р., Аллахвердиев К.Р., Сардарлы Р.М., Штейншрайбер В.Я. ФТТ **27**, 8, 2286 (1985).
- [16] Аллахвердиев К.Р., Бабилова А.А., Гаджиев Б.Р., Мамедов Т.Г. ФТТ **31**, 4, 220 (1989).
- [17] Головки В.А., Леванюк А.П. ЖЭТФ **81**, 2296 (1981).
- [18] Henkel L.W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H.G. Phys. Rev. **B26**, 6, 3211 (1982).
- [19] Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. М. (1957).
- [20] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М. (1984). 247 с.
- [21] Абдуллаева С.Г., Абдинбеков С.С., Гусейнов Г.Г. ДАН Азерб. Респуб. **36**, 8, 34 (1980).
- [22] Hornreich R.M., Luban M., Shtrikman S. Phys. Rev. Lett. **35**, 25, 1678 (1975).
- [23] Струков Б.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 10, 1717 (1987).
- [24] Абдуллаева С.Г., Мамедов Н.Т., Мамедов Ш.С., Мустафаев Ф.А. ФТТ **29**, 10, 3147 (1987).
- [25] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М. (1983). 240 с.