

УДК 537.226.33

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОВОДИМОСТЬ В β -TlInS₂

К. Р. Аллавердиев, А. И. Баранов, Т. Г. Мамедов,
В. А. Сандлер, Я. Н. Шарифов

Изучено влияние гидростатического давления до 0.8 ГПа на диэлектрические свойства и проводимость кристаллов β -TlInS₂. Показано, что в исследуемых кристаллах кроме известных несоизмерного и сегнетоэлектрического фазовых переходов наблюдается еще ряд структурных фазовых переходов. Построена фазовая P - T -диаграмма β -TlInS₂.

В настоящее время β -TlInS₂ (далее TlInS₂) является одним из немногих полупроводниковых соединений, имеющих последовательные несоизмерные и сегнетоэлектрические фазовые переходы [1-4]. По данным нейтронно-графических исследований [2], несоизмерная фаза, существующая в интервале температур $T_c=202$ К $< T < T_i=216$ К, характеризуется волновым вектором $k_i=(\delta, \delta, 0.25)$, где $\delta=0.012 \pm 0.003$. Согласно данным исследований [5], симметрии параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз TlInS₂ — моноклинные $2/m$ и 2 соответственно. Однако характерной для такой симметрии анизотропии диэлектрических свойств в TlInS₂ не наблюдается: характеристическая поверхность тензора диэлектрической проницаемости является одноосным эллипсоидом, главная ось которого совпадает с псевдотетрагональной осью кристалла [3]. В [6] было обнаружено аномальное поведение края фундаментального поглощения TlInS₂ при гидростатическом давлении 0.6 ГПа и $T=300$ К, указывающее на наличие фазового перехода в этом кристалле.

В настоящей работе исследовалось влияние гидростатического давления $p \leq 0.8$ ГПа на диэлектрические свойства, проводимость и фазовые переходы в кристалле TlInS₂.

1. Методика измерений и образцы

Кристаллы TlInS₂ были выращены в эвакуированных кварцевых ампулах модифицированным методом Бриджмена. Для измерений использовались образцы размерами $5 \times 2 \times 1.5$ мм. Так как анизотропии диэлектрических свойств в плоскости (001) не было, то направление в этой плоскости специально не выбиралось и электроды наносились на поверхности, имеющие большую площадь в направлении, перпендикулярном слоям. В качестве электродов использовалось серебро, напыленное в вакууме. Измерения проводились на частоте 1 кГц мостом переменного тока «Ando Electric» TR-10C в интервале температур $100 \div 300$ К. Температура стабилизировалась с точностью ± 0.02 К. Измерения производились в автономной камере высокого давления. Методика таких измерений подробно описана в [7]. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь изопентана и трансформаторного масла.

2. Экспериментальные результаты

Диэлектрические свойства. На рис. 1 приведены некоторые наиболее характерные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_a(T)$, измеренные для одного из образцов при различных давлениях.¹ Кроме аномалий, температуры которых при атмосферном давлении соответствуют указанным в [3] температурам несоизмерного $T_{I-II}=214$ К и сегнетоэлектрического $T_{III-IV}=202$ К фазовых переходов, на зависи-

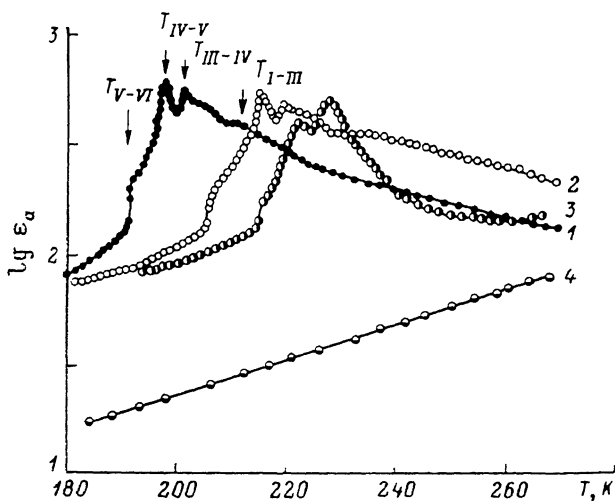


Рис. 1. Температурные квазиизобарические зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_a TlInS_2 при различных начальных значениях давления.

p , ГПа: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 0.69, 4 — 0.79.

мостях $\epsilon_a(T)$ наблюдаются дополнительные аномалии. Ранее при этих температурах в TlInS_2 наблюдались аномалии теплоемкости [8], оптических свойств [9, 10], а также коэффициентов теплового расширения [2] и поглощения продольных ультразвуковых волн [11]. Вид этих аномалий и их воспроизводимость при повторных циклах указывают, что они также соответствуют структурным фазовым переходам. На рис. 1 и в табл. 1, 2 они обозначены как фазовые переходы IV—V и V—VI.

Таблица 1

Значение энергии активации проводимости (ΔE_i) в различных фазах

Фаза	ΔE_i , эВ	Фаза	ΔE_i , эВ
I	0.08 ± 0.01	IV	0.27 ± 0.01
II	0.21 ± 0.01	V	0.27 ± 0.01
III	0.27 ± 0.01	VI	0.31 ± 0.01

Измерения спонтанной поляризации P_S по петлям диэлектрического гистерезиса не позволяли сделать определенный вывод о температуре, при которой возникает P_S , так как в окрестности фазовых переходов III—IV и IV—V индуцированная поляризация значительно превышала спонтанную. Более определенный вывод о природе этих фазовых переходов

¹ В действительности приведенные на рис. 1 температурные зависимости $\epsilon_a(T)$ и на рис. 2 зависимости $\lg \epsilon_a(1000/T)$ являются квазиизобарическими, так как при используемой в работе методике давление уменьшалось при понижении температуры камеры.

Т а б л и ц а 2

Температуры фазовых переходов при $p = p_0$ и их барические коэффициенты

Фазовый переход	T_{m-n} , К	dT_{m-n}/dp , К/ГПа
I — III, несоразмерный	213.5	58.8
III — IV, сегнетоэлектрический	201.5	51.1
IV — V, сегнетоэлектрический	198.0	48.9
V — VI, сегнетоэлектрический	192.0	41.3
I — II, структурный	-12.3	435

можно сделать, анализируя температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' или удельной проводимости σ . Удель-

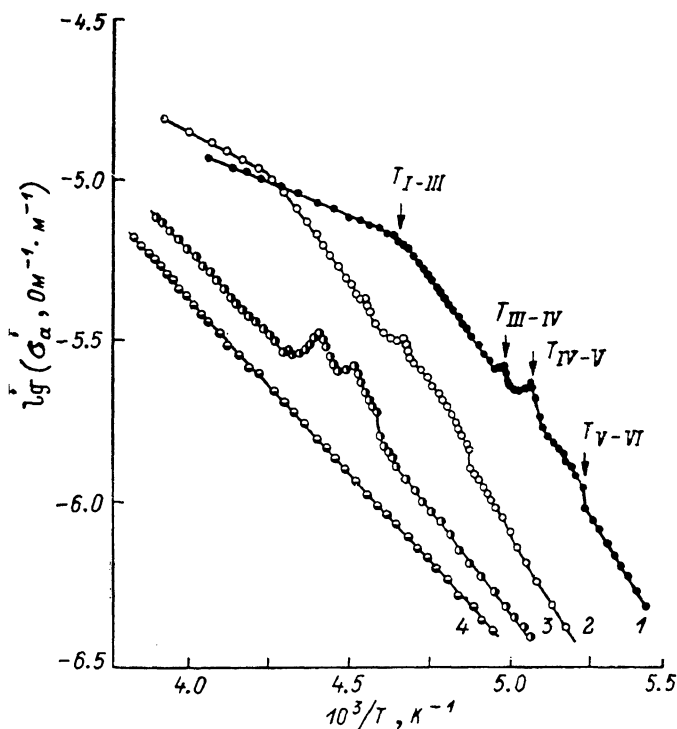


Рис. 2. Температурные квазиизобарические зависимости удельной электропроводности σ_α TlInS₂ в аррениусовских координатах при различных начальных значениях давления.

p , ГПа: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 0.69, 4 — 0.79.

ная проводимость, измеряемая на переменном токе, как известно, определяется выражением

$$\sigma = \epsilon'' \epsilon_0 \omega + \sigma_p, \quad (1)$$

где ϵ'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости, характеризующая диэлектрические потери; ϵ_0 — электрическая постоянная; ω — частота внешнего поля; σ_p — сквозная удельная проводимость образца (в TlInS₂ тип проводимости — дырочный).

В окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода диэлектрические потери и, следовательно, ϵ'' аномально возрастают, тогда

как при структурных фазовых переходах диэлектрические потери не изменяются, а изменяются только параметры, определяющие сквозную проводимость кристалла, в частности энергия активации ΔE_i . Из рис. 2, на котором приведены измеренные на частоте 1 кГц при различных начальных давлениях зависимости $\lg \sigma_{\alpha}$ ($10^3/T$), видно, что при несоразмерном фазовом переходе I—III температурная зависимость σ_{α} , построенная в аррениусовских координатах, испытывает излом. (Значения ΔE_i в различных фазах приведены в табл. 1). С другой стороны, в окрестности фазовых переходов III—IV и IV—V удельная проводимость аномально возрастает, что позволяет интерпретировать их как сегнетоэлектрические

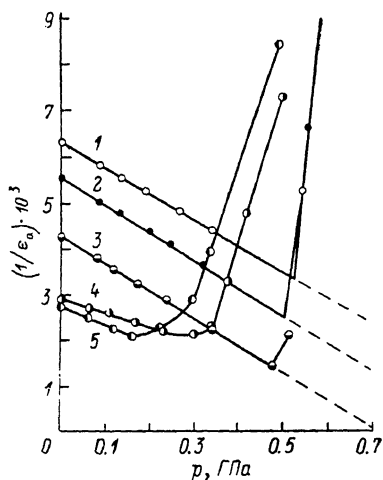


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{α} от давления в TlInS_2 при различных температурах.

$T, \text{K}: 1 - 254.45, 2 - 242.88, 3 - 228.38, 4 - 214.41, 5 - 210.53$

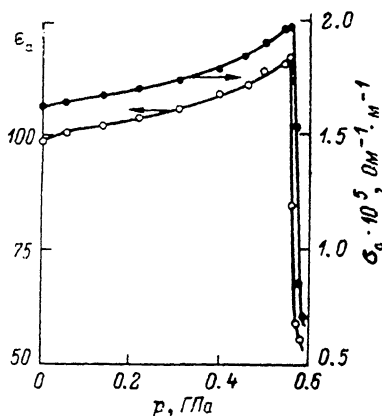


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{α} и удельной электропроводности σ_{α} TlInS_2 от давления при постоянной температуре $T=260 \text{ K}$.

фазовые переходы. Следует также заметить, что энергия активации (ΔE_i) при этих фазовых переходах почти не изменяется (рис. 2). Фазовые переходы I—III, III—IV и IV—V являются фазовыми переходами второго рода, тогда как скачки ϵ_{α} и σ_{α} при $T=T_{V-VI}$ и незначительный температурный гистерезис ($\sim 0.5^\circ$) указывают на первый род фазового перехода V—VI.

На других исследованных в данной работе образцах некоторые из отмеченных выше аномалий не наблюдались или, наоборот, появлялись дополнительные слабые аномалии ϵ_{α} и σ_{α} . Эти различия, по-видимому, следует связывать с политипией, присущей TlInS_2 [5]. Поэтому для большей определенности в настоящей работе будут анализироваться результаты, относящиеся к первому из упоминавшихся выше образцов.

При повышении давления до $p \leq 0.6 \text{ ГПа}$ вид аномалий $\epsilon_{\alpha}(T)$ и $\sigma_{\alpha}(T)$ качественно не изменяется (рис. 1, 2), а наблюдается только повышение температур фазовых переходов. Для количественного анализа полученных данных по влиянию давления на диэлектрические свойства TlInS_2 , по экспериментальным массивам данных $\epsilon_{\alpha}(p, T)$ с учетом изменения давления в камере при понижении температуры были рассчитаны изобарические $1/\epsilon_{\alpha}(T)$ и изотермические $1/\epsilon_{\alpha}(p)$ (рис. 3) зависимости. При $p \leq 0.6 \text{ ГПа}$ и в интервалах температур $T - T_{I-III} \leq 40^\circ$ и $T_{III-IV} - T \leq 8^\circ$ эти зависимости хорошо аппроксимируются законами Кюри—Вейсса

$$\epsilon = \frac{C \pm}{T - T_0^{\pm}(p)}, \quad p = \text{const}, \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{C \pm}{p - p_0^{\pm}(T)}, \quad T = \text{const}, \quad (3)$$

где C^+ и C_p^+ — константы Кюри для изобарических и изотермических зависимостей диэлектрической проницаемости в I — параэлектрической (C^+) и V — сегнетоэлектрической (C^-) фазах; $T_0^+(p)$ и $p_0^+(T)$ — температуры Кюри—Вейсса и давления, полученные экстраполяцией соответствующих зависимостей к значениям $1/\epsilon_a=0$ (рис. 3).

Константы C и C_p не зависят от давления и температуры в пределах погрешности и имеют следующие значения: $C^+=(1.23 \pm 0.05) \cdot 10^4$ К; $C^-= (2.2 \pm 0.1) \cdot 10^3$ К; $C_p^+=(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^2$ ГПа; $C_p^- = 33 \pm 1$ ГПа.

При давлениях $p \geq 0.6$ ГПа наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости и удельной проводимости TlInS_2 (рис. 4), указывающие на наличие еще одного фазового перехода I—II — это переход первого рода, близкий ко второму. Гистерезис по давлению не превышает 0.01 ГПа. При понижении температуры диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость в фазе II монотонно уменьшаются (кривые 4, рис. 1, 2). Увеличение проводимости с давлением в фазе I и ее уменьшение при повышении давления в фазе II коррелируют с изменением знака барического коэффициента ширины запрещенной зоны при этом фазовом переходе, обнаруженным в [6].

Фазовая $P-T$ -диаграмма.
На рис. 5 показана фазовая $P-T$ -диаграмма TlInS_2 , построенная на основе зависимостей $\epsilon_a(T, p)$, $\sigma_a(T, p)$ (рис. 1—4). При повышении давления температуры фазовых переходов I—III, III—IV, IV—V, V—VI линейно повышаются. Значения барических коэффициентов dT_{m-n}/dp приведены в табл. 2. Как видно, эти значения монотонно уменьшаются при понижении T_{m-n} , независимо от того, является фазовый переход несоизмерным или сегнетоэлектрическим.

В отличие от остальных фаз фаза II стабильна только при давлениях $p \geq 0.5$ ГПа, так как фазовые переходы I—II, III—II, IV—II, V—II и VI—II характеризуются очень большими положительными барическими коэффициентами (табл. 2 и рис. 5). Линии этих фазовых переходов пересекаются с линиями несоизмерного и сегнетоэлектрических фазовых переходов в тройных точках. Однако в данной работе точно определить координаты удалось только для тройной точки, в которой находятся в равновесии фазы I, II, III: $p=0.53$ ГПа, $T=245$ К.

3. Обсуждение результатов

Наличие в кристаллах TlInS_2 мягкой оптической моды релаксационного типа [1] и значения констант Кюри указывают, что с точки зрения микроскопической теории [12] фазовые переходы в TlInS_2 являются «собственными» переходами «порядок—беспорядок». Этот вывод не противоречит результатам, полученным в настоящей работе. Действительно, в этом случае термодинамический потенциал без учета инвариантов, описывающих несоизмерную фазу, можно записать в виде

$$\Phi = \frac{1}{2} 4\pi \left(\frac{T - T_0}{C} + QP \right) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 - PE, \quad (4)$$

где Q — константа электрострикции; β — коэффициент, не зависящий от p и T ; E — внешнее поле; T_0 — температура Кюри—Вейсса при $p=p_0$.

Тогда из (4) легко получить формулы (2) и (3), причем $T_0(p)$ и $p_0(T)$ будут определяться через коэффициенты термодинамического потенциала (4)

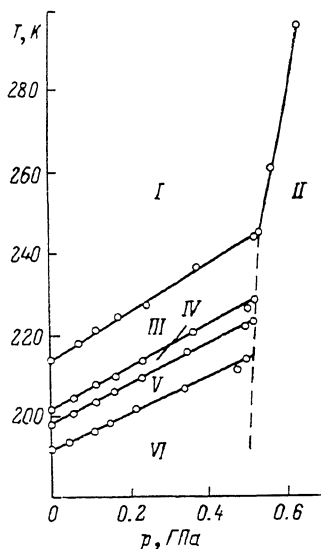


Рис. 5. Фазовая $P-T$ -диаграмма TlInS_2 .

$$T_0(p) = T_0 + QCP, \quad (5)$$

$$p_0(T) = -\frac{T - T_0}{QC}. \quad (6)$$

Соотношение между константами C и C_p имеет вид

$$\frac{C_p}{C} = \frac{dT_0}{dp}. \quad (7)$$

Принимая во внимание, что dT_0/dp в пределах погрешности эксперимента совпадает с dT_{III-IV}/dp , по соотношению (7) и константам C^+ и C^- можно рассчитать значения C_p^+ и C_p^- . Такой расчет дает значения $C_p^+ = 2.4 \cdot 10^3$ ГПа и $C_p^- = 43$ ГПа, которые хорошо согласуются с экспериментальными значениями $C_p^+ = 2.2 \cdot 10^3$ ГПа и $C_p^- = 33$ ГПа.

С другой стороны, так как, согласно [2], несоразмерная фаза характеризуется волновым вектором $k_f = (\delta, \delta, 0.25)$, то при переходе в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу объем ячейки в направлении оси z должен уменьшаться, т. е. сегнетоэлектрический фазовый переход должен быть несобственным. Кроме того, для «собственного» сегнетоэлектрика с фазовым переходом «порядок—беспорядок» должно выполняться соотношение [12]

$$C = \frac{4n P_{SH}^2 V}{k}, \quad (8)$$

где P_{SH} — насыщенное значение спонтанной поляризации, V — объем элементарной ячейки, n — число сегнетоактивных ионов по ячейке, k — постоянная Больцмана.

В исследованных образцах $TlInS_2$ P_{SH} не превышала 0.35 мкКл/см². Подставляя эти значения в (8), получим значение C , которое на два-три порядка меньше экспериментальных значений C^+ . Этот факт свидетельствует в пользу «несобственного» сегнетоэлектрического перехода III—IV в $TlInS_2$. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать однозначный вывод о природе несоразмерного и сегнетоэлектрического фазовых переходов. Отчасти это связано с тем, что в настоящей и более ранних работах не учитывалась политипия, которая, как известно, обнаруживает определенное сходство с несоразмерными фазами.

Авторы благодарят А. М. Широкова за методическую помощь при проведении экспериментов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3583—3585.
- [2] Вахрушев С. Б., Жданова В. В., Квятковский Б. Е. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 6, с. 245—247.
- [3] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов И. Р., Сардарлы Р. М. ФТТ, 1984, т. 26, № 5, с. 1271—1276.
- [4] Аллахвердиев К. Р., Бабаев С. С., Багышов Н. А., Мамедов Т. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3699—3701.
- [5] Muller D., Poltmann F. E., Hahn H. Z. Naturforsch., 1974, vol. 29b, N 2, p. 117—118.
- [6] Аллахвердиев К. Р., Бабаев С. С., Багышов Н. А. и др. ФТП, 1984, т. 18, № 9, с. 1704—1706.
- [7] Широков А. М., Баранов А. И., Шувалов Л. А. Изв. АН СССР, сер. физич., 1971, т. 35, № 9, с. 1903—1907.
- [8] Mamedov K. K., Abdullaev A. M., Kerimova E. M. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 94, N 1, p. 115—119.
- [9] Аллахвердиев К. Р., Багышов Н. А., Мамедов Т. Г., Наджафов А. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 7, с. 2243—2246.
- [10] Аллахвердиев К. Р., Бабаев С. С., Багышов Н. А., Мамедов Т. Г., Салаев Э. Ю. ФТП, 1984, т. 18, № 7, с. 1307—1309.
- [11] Беляев А. Д., Гололобов Ю. П., Аллахвердиев К. Р., Мамедов Т. Г., Шарифов Я. Н. Тезисы докладов XI Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. Киев, 1986, т. 2, с. 45.
- [12] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М.: Наука, 1973. 327 с.