

TlInS₂, легированный Cr и Mn, — новый релаксорный сегнетоэлектрик

© Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов

Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

E-mail: sardarli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2004 г.)

Изучены диэлектрические, поляризационные и пьезоэлектрические свойства кристаллов TlInS₂, легированных 0.1 mol.% Cr и Mn. Показано, что эти материалы могут быть отнесены к классу сегнетоэлектриков-релаксоров. Установлены температурная область существования устойчивого релаксорного (нанодоменного) состояния и температура перехода в сегнетоэлектрическое (макродоменное) состояние, сопровождаемое появлением аномалии на температурной зависимости пиротока.

В последние годы интенсивно исследуются сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами (ФП), называемые также релаксорами. Характерными особенностями этого класса соединений являются сильное размытие максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$; сдвиг максимума $\varepsilon(T)$ в сторону высоких температур с увеличением частоты измерительного поля; наличие узкой вытянутой петли сегнетоэлектрического гистерезиса в ограниченной температурной области; наличие скачка на температурной зависимости пиротока, указывающего на температуру перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое; выполнение соотношения $(\varepsilon)^{-1/2} = A + B(T - T_0)$ выше T_m (температуры максимума $\varepsilon(T)$); частотная дисперсия температуры максимума $\varepsilon(T)$, описываемая соотношением Фогеля–Фулчера [1–9]. Наиболее известными соединениями, в которых обнаружены перечисленные выше особенности и которые отнесены поэтому к классу релаксоров, являются $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, а также ряд других сегнетоэлектриков, широко применяемых в технике [1–10]. Соединения, которые можно отнести к классу релаксоров по характерным признакам, перечисленным выше, представляют собой неупорядоченные системы. Однако анализ соединений этого класса показывает, что релаксорные характеристики проявляют только те системы, в которых существенной является не просто структурная неупорядоченность, а неупорядоченность в распределении зарядов.

Несмотря на то что релаксоры исследуются довольно давно, не существует единой теории, объясняющей наблюдаемые особенности. Известно несколько подходов, описывающих механизм релаксорного поведения. Первый подход связан с разбиением системы на нанодомены в результате действия случайных полей [11]. Второй рассматривает релаксоры как объекты со стекловидным поведением по аналогии со спиновыми стеклами в ферромагнитных материалах [7,8,10,12]. И наконец, третий подход основан на учете локализованных зарядов, которые создают локальные электрические поля, что и стимулирует возникновение индуцированной поляризации вблизи ФП [4,5]. Третий подход предполагает также, что

сегнетоэлектрическому переходу предшествует несоизмеримая фаза. Согласно [13], именно в области ФП первого рода несоизмеримая–соизмеримая фаза вследствие температурного изменения заселенности ловушек возникает сложная последовательность ФП, приводящая к особенностям в поведении релаксоров.

Постоянный интерес к релаксорам обусловлен перспективой их использования в качестве систем для накопления информации, индуцированной светом. Кроме того, поскольку вкрапленные домены имеют наноразмеры, релаксоры являются модельными объектами для использования в интенсивно развивающейся области нанотехнологий.

Слоистое полупроводниковое соединение TlInS₂ является объектом интенсивных исследований, поскольку оно обладает высокой фото- и рентгеновской чувствительностью [14,15]. В работе [15] показана способность кристаллов этого класса к интеркаляции и исследованы эффекты электрической памяти.

С другой стороны, TlInS₂ является соединением, в котором обнаружена температурная неустойчивость кристаллической решетки, приводящая к сегнетоэлектрическому упорядочению [16–20]. В настоящее время однозначно установлено, что TlInS₂ стехиометрического состава является несобственным сегнетоэлектриком с промежуточной несоразмерной фазой, т.е. в нем с понижением температуры реализуется следующая последовательность ФП: при 216 К происходит переход из исходной парафазы (симметрия C_{2h}^6) в несоизмеримую фазу ($k_i = \delta, \delta, 0.25$), а также ~ 200 К — в полярную сегнетоэлектрическую фазу.

Для нелегированных кристаллов TlInS₂ ниже 196 К появляются петли диэлектрического гистерезиса, величина которых достигает $1.8 \cdot 10^{-7}$ C/cm². Данный факт указывает на то, что ФП в нелегированных образцах TlInS₂ имеет диффузный характер [6], который вероятно, обусловлен тем обстоятельством, что эти кристаллы могут изменять состав в процессе роста [16] (бертоллиды). Однако это изменение не выводит систему из области гомогенности, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ не размывается. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $P_S(T)$ для образцов кристаллов

TlInS₂, соответствующих сингулярной точке диаграммы состояний, имеют типичный для несобственного сегнетоэлектрического ФП вид [6]. Как было показано нами в [17], введение 0.1 mol.% Mn и Cr в TlInS₂ приводит к размытию максимумов кривой зависимости $\varepsilon(T)$.

В настоящей работе проводятся результаты исследований зависимостей $\varepsilon(T)$, $P_S(T)$ и температурной зависимости пирокoeffициента $\gamma(T)$ для TlInS₂, легированного 0.1 mol.% Mn и Cr.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы TlInS₂(Mn) и TlInS₂(Cr) выращивались из расплава методом направленной кристаллизации. Анизотропии диэлектрических свойств в плоскости слоя не наблюдалось. Измерения проводились на гранях, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Грани шлифовались, полировались и покрывались серебряной пастой. Диэлектрическая проницаемость ε измерялась при помощи мостов переменного тока E7-8, E7-12, P5058 и Tesla BM560 на частотах от 1 kHz до 1 MHz в интервале температур 150–250 К. Скорость температурного сканирования составляла 0.1 К/min. Петли диэлектрического гистерезиса изучались на частоте 50 Hz по модифицированной схеме Сойера–Тауера. Пирозффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ кристаллов TlInS₂, TlInS₂(Mn) и TlInS₂(Cr). Все кривые отражают результаты измерений в режиме охлаждения. Для кристаллов TlInS₂ наблюдается известная последовательность ФП [20]. Закон Кюри–Вейса описывается в интервале температур 216–270 К с константой Кюри $C^+ = 5.3 \cdot 10^3$ К. Аномалия при 196 К наблюдается только при охлаждении. Все пики явно выражены, характерных признаков размытия нет. Зависимость $\varepsilon(T)$ для легированных кристаллов существенно размывается, имеют место смещения максимумов кривых $\varepsilon(T)$ в область низких температур на 8 К для TlInS₂(Cr) и на 6 К для TlInS₂(Mn).

Как известно, флуктуация состава, дефекты, примеси могут быть причинами размытия температур ФП [6,11,17,21], а следовательно, и релаксорного поведения. Однако для кристаллов TlInS₂ флуктуация состава (в пределах гомогенности) [16] не приводит к релаксорному поведению. Исследования диэлектрических свойств кристаллов TlInS₂, легированных катионными примесями [17], показали, что лишь те примеси, которые замещают In в узлах кристаллической решетки, размывают температуры ФП и смещают их в область низких температур. Примеси же, которые по своим физико-химическим свойствам (ионный радиус,

координационное число) оказываются в октаэдрических пустотах, смещают температуры ФП в область высоких температур, не размывая при этом зависимость $\varepsilon(T)$.

Важной особенностью сегнетоэлектриков с размытыми ФП является то, что зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ меняется не по закону Кюри–Вейса, а по закону $\varepsilon^{-1/2}(T)$. Со стороны высокотемпературной фазы эта зависимость пересекает температурную ось при 174 К для TlInS₂(Mn) и при 168 К для TlInS₂(Cr). Эти температуры совпадают с низкотемпературными максимумами пиков на температурных зависимостях пирокoeffициента (рис. 2).

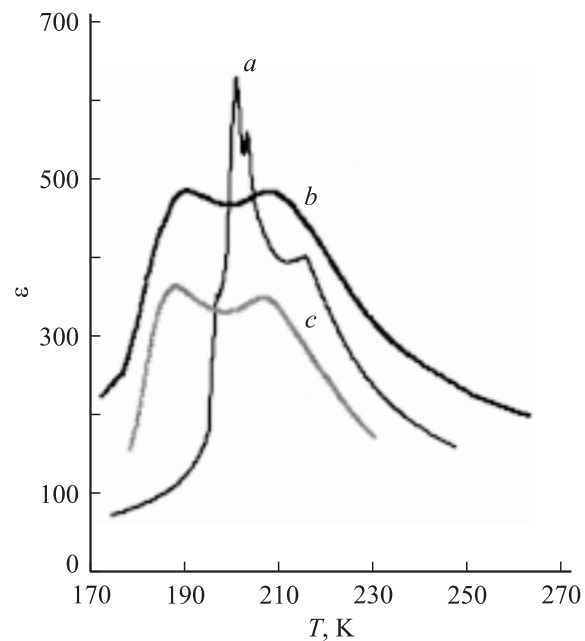


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости. *a* — TlInS₂, *b* — TlInS₂(Mn), *c* — TlInS₂(Cr).

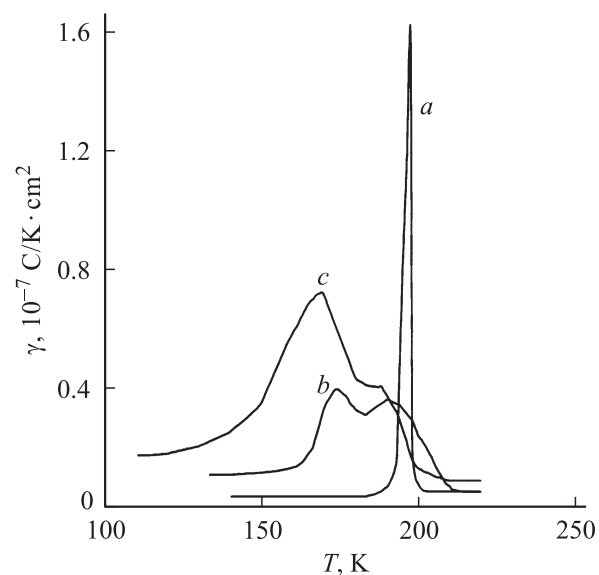


Рис. 2. Температурные зависимости пирозффективного коэффициента $\gamma(T)$. *a* — TlInS₂, *b* — TlInS₂(Mn), *c* — TlInS₂(Cr).

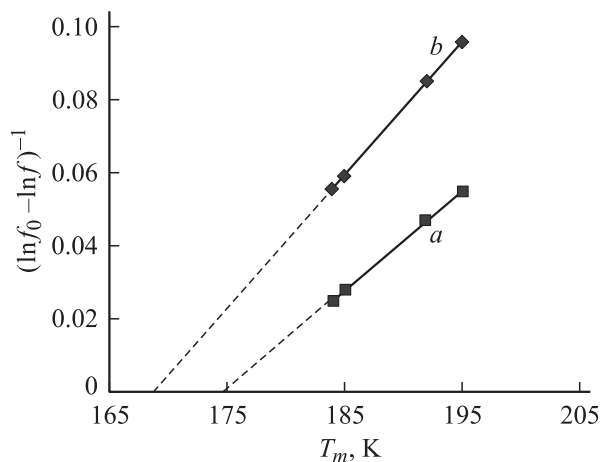


Рис. 3. Зависимость $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m , иллюстрирующая выполнение закона *a* — для $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$, *b* — для $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$.

На рис. 2 приводятся температурные зависимости пироэлектрического коэффициента $\gamma(T)$ для нелегированного кристалла TlInS_2 и для кристаллов, легированных Mn и Cr. Измерения проводились в квазистатическом режиме, пироэлектрический коэффициент γ вычислялся с помощью следующего соотношения: $\gamma = J/A_0 \cdot dT/dt$, где J — пироэлектрический ток, A_0 — площадь электродов, dT/dt — скорость нагрева. Исследовались образцы, предварительно поляризованные во внешнем электрическом поле. Как видно из рисунка, для нелегированного кристалла TlInS_2 при 196 К наблюдается один пик на кривой $\gamma(T)$ с максимальным значением пироэлектрического коэффициента $1.6 \cdot 10^{-7} \text{ C/K} \cdot \text{cm}^2$. В легированных Cr и Mn образцах кристалла TlInS_2 имеют место две аномалии на кривой $\gamma(T)$: при $T_m = 188 \text{ K}$, $T_f = 168 \text{ K}$ и при $T_m = 190 \text{ K}$, $T_f = 174 \text{ K}$ соответственно (T_f — температура Фогеля–Фулчера).

Исследования поляризационных свойств $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$ показали, что ниже температур 168 и 174 К соответственно наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, максимальное значение спонтанной поляризации P_S которых достигает $0.76 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ для образцов, легированных Cr, и $0.4 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ для образцов, легированных Mn. Для нелегированных кристаллов TlInS_2 $P_S = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$. Петли диэлектрического гистерезиса в температурной области 180–210 К узкие и вытянутые, что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков. Ниже 150 К для $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$ петли становятся насыщенными, типичными для сегнетоэлектриков.

Исследования частотной дисперсии проводились на частотах измерительного поля, равных 1, 10, 100 kHz и 1 MHz. С ростом частоты для кристалла TlInS_2 не наблюдалось смещения максимумов кривой $\varepsilon(T)$, в то время как для кристаллов $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$ обнаружено заметное смещение размытых максимумов $\varepsilon(T)$. Увеличение значений T_m с ростом частоты f изме-

рительного поля (рис. 3) хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E}{k(T_m - T_f)} \right],$$

где f_0 — частота, при которой вероятность преодоления потенциального барьера E минимальна, k — постоянная Больцмана, T_f — температура Фогеля–Фулчера, представляющая собой температуру „замораживания“ электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла [6,9]. Для исследуемых кристаллов $f_0 \sim 10^{12} \text{ Hz}$, что несколько выше значений, полученных для оксидных сегнетоэлектриков-релаксоров. Рассчитанная величина энергии активации в соотношении Фогеля–Фулчера равна $E = 0.03 \pm 0.01 \text{ eV}$ для обоих кристаллов.

Анализ кривых представленных на рис. 1–3 позволяет утверждать, что легирование TlInS_2 Cr и Mn приводит к появлению указанных выше особенностей, характерных для релаксорных сегнетоэлектриков.

Сильная диэлектрическая дисперсия и особенности сегнетоэлектрических свойств в соединениях $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$, безусловно, связаны со структурным разупорядочением, приводящим к появлению локальных искажений симметрии и внутренних электрических полей. Тот факт, что Cr и Mn замещают In в тетраэдрах InS_4 [17], является причиной релаксорного поведения и указывает на связь мягкой моды, приводящей к сегнетоэлектрическому ФП, с колебаниями In в тетраэдре InS_4 . Следует отметить, что In в кристаллической решетке TlInS_2 находится в трехвалентном состоянии с координационным числом, равным 4 (тетраэдр InS_4). В этом состоянии In имеет ионный радиус, равный 0.76 \AA . Он может быть замещен ионами Cr и Mn, которые имеют ионные радиусы 0.55 и 0.53 \AA соответственно и координационные числа, равные 4 [22]. Однако оба иона (как Cr, так и Mn) при этих условиях имеют валентность 4. В таком случае, согласно [11], случайно расположенные электрические диполи, обусловленные примесями Cr и Mn, стремятся упорядочить систему с помощью непрямых диполь-дипольных взаимодействий с мягкой модой исходной фазы. При этом другие источники случайных полей будут стремиться разупорядочить систему. При условии равновесия между этими силами в системе могут появиться диполи, ориентированные в одном направлении.

Отметим, что, хотя исследования ФП в TlInS_2 начались довольно давно, удовлетворительного понимания механизмов происходящих в них процессов до сих пор нет. Это обстоятельство может быть связано с тем, что при исследовании ФП в соединении TlInS_2 недостаточно учитывались его полупроводниковые свойства. В особенности это относится к кристаллам, легированным катионными примесями. В рассматриваемом нами случае легирование Cr и Mn должно привести к образованию уровней прилипания (ловушек) у дна зоны проводимости. При этом, согласно [4,5,13], следует

учесть, что термозаполнение ловушек может привести к сложной последовательности ФП и возникновению неустойчивого пограничного состояния между фазами (несоразмерная–соразмерная).

Таким образом, легирование кристаллов TlInS₂ хромом и марганцем приводит к появлению температурной области с устойчивым релаксорным состоянием. При 168 К для монокристаллов TlInS₂(Cr) и при 174 К для TlInS₂(Mn) происходит ФП из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое. Этим температурам отвечают скачки на зависимости $\gamma(T)$, которые совпадают также с температурой замораживания нанополярных доменов, соответствующей температуре Фогеля–Фулчера.

Список литературы

- [1] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Grigorovich, B. Zalar, Z. Kutnjak, C. Filipic, A. Levstik, R. Pirc. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 424 (1999).
- [2] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
- [3] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Ferroelectrics* **184**, 209 (1996).
- [4] Р.Ф. Мамин. *ФТТ* **43**, 7, 1262 (2001).
- [5] Р.Ф. Мамин, Р. Блинец. *ФТТ* **45**, 5, 896 (2003).
- [6] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [7] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. *ФТТ* **42**, 1, 154 (2000).
- [8] E.V. Colla, T.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 9, 1681 (1995).
- [9] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **68**, 6, 2916 (1990).
- [10] S.B. Vakhrushev, S.M. Shapiro. *Phys. Rev. B* **66**, 214 101 (2002).
- [11] М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович, Б. Хильчер. *ФТТ* **43**, 7, 1247 (2001).
- [12] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 343 (1994).
- [13] Р.Ф. Мамин. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 7, 534 (1993).
- [14] С.А. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. *ФТТ* **38**, 1, 14 (1996).
- [15] Г.Д. Гусейнов, Р.Г. Гусейнова, Э.Ф. Багирзаде, С.Н. Мустафаева. *Неорган. материалы* **24**, 4, 686 (1988).
- [16] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Н.А. Эюбова, Т.С. Мамедов. *Неорган. материалы* **39**, 4, 406 (2003).
- [17] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов, И.Ш. Садыхов. *ФТТ* **45**, 6, 1085 (2003).
- [18] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. *ФТТ* **25**, 12, 3583 (1983).
- [19] 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**, 6, 245 (1984).
- [20] Р.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, И.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. *ФТТ* **26**, 5, 1271 (1984).
- [21] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, В.А. Алиев. *ФТТ* **45**, 6, 1067 (2003).
- [22] Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1979). Т. 2. С. 77.