

Диэлектрические характеристики и фазовые переходы в твердых растворах $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$

© А.У. Шелег¹, В.Г. Гуртовой¹, С.Н. Мустафаева², Э.М. Керимова², В.В. Шевцова¹

¹ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

² Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: hurtavy@physics.by

(Поступила в Редакцию 14 июня 2011 г.)

Приведены результаты исследования зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ от состава и температуры. Установлено, что с увеличением x значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а электропроводности — увеличиваются.

Обнаружено, что в кристаллах $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ имеет место характерная для TlInS_2 последовательность фазовых переходов, проявляющаяся в виде аномалий на температурных зависимостях $\sigma = f(T)$ и $\varepsilon = f(T)$. Показано, что с ростом значений x температуры фазовых переходов уменьшаются, а температурная область существования несоизмерной фазы несколько увеличивается.

1. Введение

Кристаллы TlInS_2 относятся к большой группе соединений тройных таллиевых халькогенидов типа $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ с ярко выраженной слоистой структурой. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные исследованию различных физических свойств кристаллов этого семейства, интерес исследователей к ним не ослабевает. Одной из особенностей семейства является сильная анизотропия физических характеристик этих кристаллов, обусловленная спецификой их кристаллической структуры [1,2].

У многих представителей этого семейства обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием при изменении температуры. Наличие модулированных структур в кристаллах TlInS_2 впервые было показано в [3] методом дифракции нейтронов, а затем подтверждено в [4] рентгенографическим методом. Дальнейшие многочисленные исследования различных физических свойств, в том числе и диэлектрических, подтвердили наличие последовательности ФП в кристалле TlInS_2 . В работах [5–8] приводятся результаты исследований диэлектрических характеристик кристаллов TlInS_2 в зависимости от температуры. Показано, что на кривых $\varepsilon = f(T)$ в области температур фазовых переходов $T_i \approx 216$, $T_c \approx 204$ К наблюдаются аномалии в виде максимумов. Однако следует отметить, что, поскольку модулированная структура очень чувствительна к состоянию образца (структурные дефекты, примеси и т.д.), температуры ФП в работах разных авторов несколько отличаются друг от друга.

Авторами работы [9] по результатам дифференциального термического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{TlInS}_2\text{—TlFeSe}_2$ и показано, что эта система

является квазибинарной системой эвтектического типа с широкими областями твердых растворов на основе TlInS_2 и TlFeSe_2 , достигающими до 45 mol.%.

Представляло значительный интерес выяснить, как изменяются физические свойства кристаллов в системе $\text{TlInS}_2\text{—TlFeSe}_2$, где имеет место как катион-катионное ($\text{In} \rightarrow \text{Fe}$), так и анион-анионное ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$) замещение.

Поэтому цель настоящей работы — установление закономерностей изменения диэлектрических характеристик и температур ФП в кристаллах твердых растворов $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ в зависимости от температуры и состава.

2. Методика эксперимента

Диэлектрические характеристики (ε и σ) исследуемых твердых растворов были получены с помощью цифрового прибора Е7-20 на частотах измерительного поля $10^3\text{—}10^6$ Hz. Измерения ε и σ в зависимости от температуры проводились в режиме квазистационарного непрерывного нагревания образцов со скоростью ~ 0.5 K/min. Охлаждение образца, который помещался в специальный держатель, производилось парами жидкого азота. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором с помощью нагревателя, который находился на держателе образца. Температура образца измерялась хромель-копелевой термопарой, спай которой находился на поверхности образца. Образцами для измерений служили монокристаллические пластинки исследуемых твердых растворов размером $\sim 5 \times 6 \times 1$ mm. Измерения диэлектрических характеристик исследуемых кристаллов проводились вдоль кристаллографического направления [001], поскольку эти кристаллы слоистые и поверхности слоев совпадают с кристаллографической плоскостью (001).

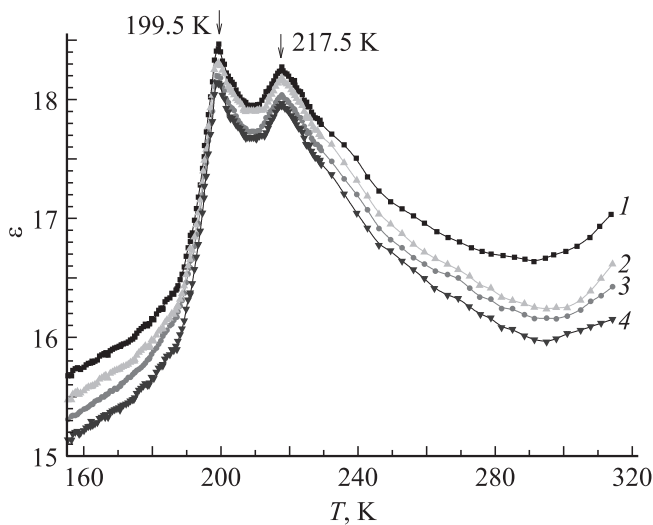


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов TiInS_2 на частотах 10^3 (1), 10^4 (2), 10^5 (3) и 10^6 Hz (4).

3. Результаты исследований

В интервале температур 110–300 К проведены исследования диэлектрической проницаемости ϵ и электропроводности σ монокристаллов твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ на частотах измерительного поля 10^3 – 10^6 Hz.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллов TiInS_2 , полученные на указанных частотах измерительного поля. Как видно из рисунка, на кривых температурных зависимостей $\epsilon = f(T)$ в области температур $T_i = 217.5$ и $T_c = 199.5$ К наблюдаются аномалии в виде максимумов (T_i — температура ФП из парафазы в несоизмерную фазу, а T_c — из несоизмерной в соизмерную). Аналогичная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для кристалла TiInS_2 была получена в [5]. Однако авторы [5] обнаружили, что в области ФП несоизмерная–соизмерная фаза при T_c аномалия на кривой зависимости $\epsilon = f(T)$ расщеплялась на два близлежащих максимума ($T_{c1} \approx 204$ и $T_{c2} \approx 201$ К). Такое расщепление ФП на два близлежащих по температуре перехода объясняется наличием слабых нарушений кристаллической решетки (дефекты, примеси и др.). Следует отметить наличие значительной дисперсии диэлектрической проницаемости в кристалле TiInS_2 , причем с ростом температуры дисперсия увеличивается. Значения ϵ с ростом частоты уменьшаются, что обусловлено релаксационными процессами в этом кристалле.

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon = f(T)$ для кристаллов твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.995}(\text{FeSe}_2)_{0.005}$ и $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.985}(\text{FeSe}_2)_{0.015}$ соответственно. Как видно из

приведенных рисунков, для кристаллов твердых растворов также наблюдаются максимумы на кривых $\epsilon = f(T)$ в области температур ФП. Однако сравнительно небольшие изменения состава ($x = 0.005$ и 0.015) приводят к значительному смещению температур ФП в область низких температур. С ростом концентрации x температуры ФП из парафазы в несоизмерную фазу и из несоизмерной фазы в соизмерную резко уменьшаются и принимают значения $T_{i1} = 210.2$, $T_{i2} = 191$ и $T_{c1} = 189.7$, $T_{c2} = 170.7$ К соответственно (рис. 4). На рис. 4 приведены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , измеренной на частоте 10^4 Hz для монокристаллических образцов твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ (с $x = 0, 0.005$ и 0.015). Как видно из этого рисунка, с изменением состава (ростом концентрации x) абсолют-

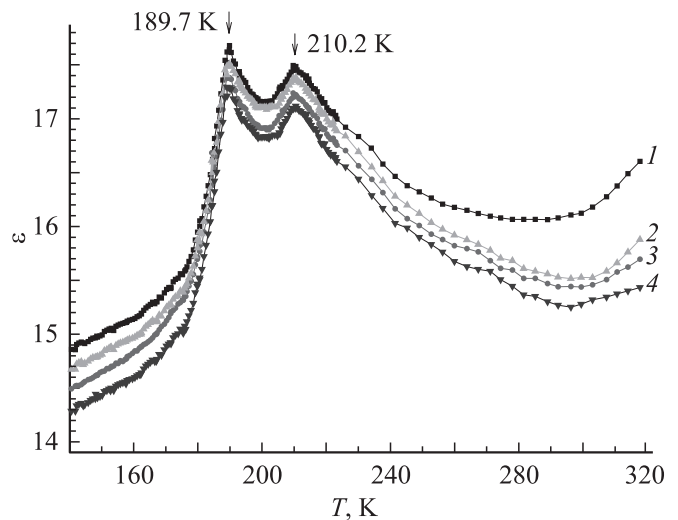


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для монокристаллов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.995}(\text{FeSe}_2)_{0.005}$.

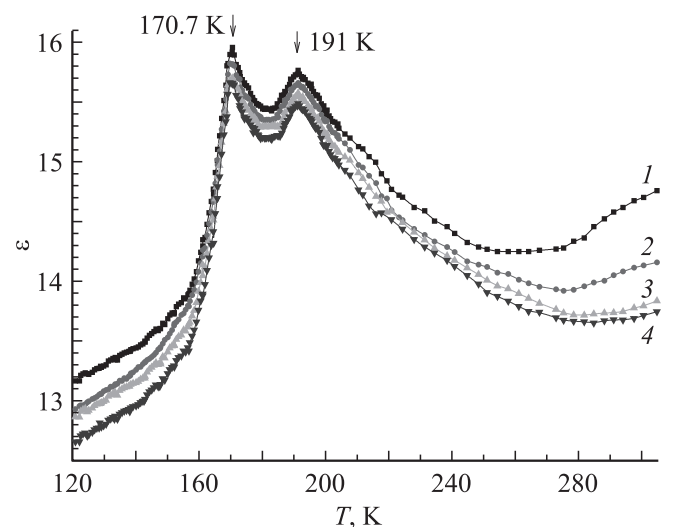


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для монокристаллов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.985}(\text{FeSe}_2)_{0.015}$.

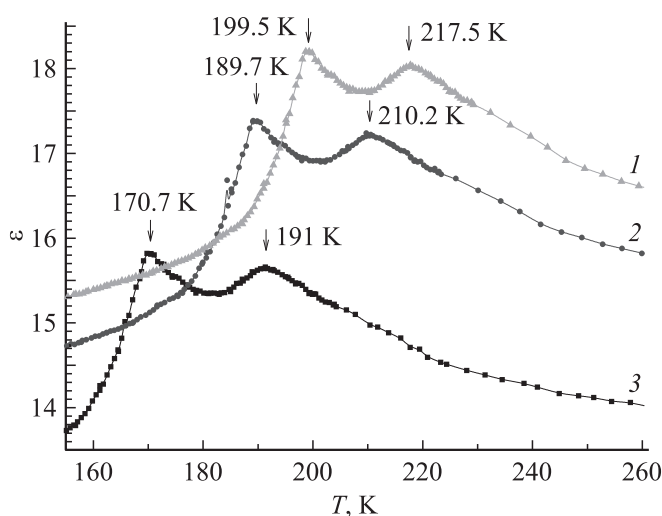


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ в области фазовых переходов на частоте 10^4 Hz. 1 — TiInS_2 , 2 — $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.995}(\text{FeSe}_2)_{0.005}$, 3 — $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.985}(\text{FeSe}_2)_{0.015}$.

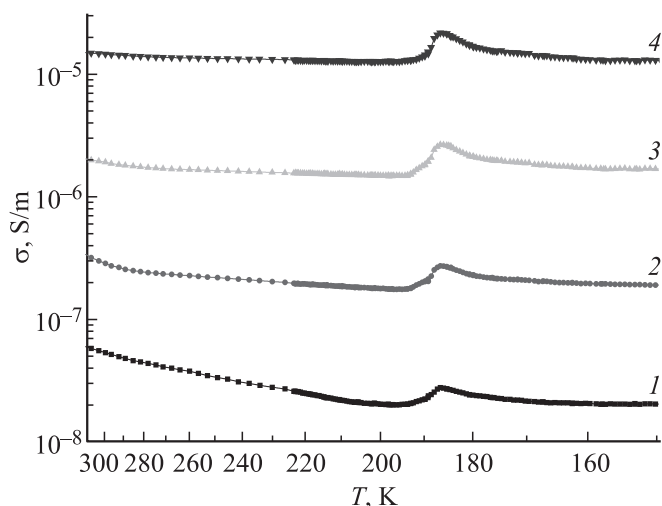


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.995}(\text{FeSe}_2)_{0.005}$ на частотах 10^3 (1), 10^4 (2), 10^5 (3) и 10^6 Hz (4).

ные значения диэлектрической проницаемости заметно уменьшаются. Кроме того, температурная область существования несоизмерной фазы с ростом x несколько увеличивается.

На рис. 5 показаны температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{0.995}(\text{FeSe}_2)_{0.005}$, измеренной на разных частотах. Видно, что на кривых $\sigma = f(T)$ в области ФП несоизмерная–соизмерная фаза при $T_c = 187.5$ K наблюдается аномалия в виде максимума. Следует отметить, что аномалия при $T_c = 187.5$ K наблюдается на кривых $\sigma = f(T)$, измеренных на разных частотах.

В то же время в области ФП парафаза–несоизмерная фаза (при T_i) никаких аномалий на кривых $\sigma = f(T)$ не обнаружено.

Такой же характер изменения электропроводности в зависимости от температуры имеет место и для кристаллов твердых растворов с $x = 0.015$. Из рис. 5 видно, что электропроводность исследуемых кристаллов испытывает дисперсию. С уменьшением частоты измеряемого поля значения удельной электропроводности значительно уменьшаются.

Отсутствие аномалий на кривых $\sigma = f(T)$ в области ФП парафаза–несоизмерная фаза, возможно, обусловлено тем, что этот переход относится к ФП второго рода, в то время как ФП несоизмерная фаза–соизмерная фаза — к ФП первого рода [10].

Из закона Аррениуса для комплексной проводимости найдена энергия активации носителей заряда. Ее значение $E_a = 0.19$ eV находится в неплохом соответствии с данными других авторов. Исходя из величины энергии активации можно сделать вывод, что при низких (ниже 280 K) температурах характер проводимости в монокристаллах твердых растворов $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ имеет примесный, релаксационный характер.

4. Заключение

Проведены исследования диэлектрической проницаемости ϵ и электропроводности σ кристаллов твердых растворов системы $\text{Ti}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ в области низких температур. Установлено, что на температурных зависимостях $\epsilon = f(T)$ исследуемых кристаллов в области ФП парафаза–несоизмерная фаза и несоизмерная фаза–соизмерная фаза наблюдаются аномалии в виде максимумов. Показано, что с изменением состава при увеличении x абсолютные значения ϵ уменьшаются, температуры ФП T_i и T_c резко смещаются в область низких температур, а температурная область существования несоизмерной фазы несколько увеличивается. Обнаружено, что на температурной зависимости электропроводности этих кристаллов $\sigma = f(T)$ проявляется (в виде максимумов) только ФП несоизмерная–соизмерная фаза.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 1, 48 (1998).
- [2] Ф.Н. Абдулаев, Е.Г. Керимова, Н.А. Абдулаев. ФТТ **47**, 7, 1180 (2005).
- [3] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Алахвердиев, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 6, 245 (1984).
- [4] А.Н. Шелег, О.Б. Плющ, В.А. Алиев. ФТТ **36**, 1, 245 (1994).

- [5] Б.Р. Гаджиев, Мир-Гасан Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ **38**, 1, 3 (1996).
- [6] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микайлов. ФТТ **35**, 2, 348 (1993).
- [7] E. Senturk, L. Tumbek, F.A. Mikailov, F. Salehli. Cryst. Res. Technol. **42**, 6, 626 (2007).
- [8] F.A. Mikailov. Cryst. Res. Technol. **44**, 1, 82 (2009).
- [9] Э.М. Керимова, Р.Г. Велиев, Мир-Гасан Ю. Сеидов, Н.З. Гасанов, Ф.М. Сеидов, Р.З. Садыхов, А.А. Исаева. Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2009). Сб. докл. Междунар. науч. конф. Издатель Вараксин А.Н., Минск (2009). Т. 2. С. 130.
- [10] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.