

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ PInS_2 И PGaSe_2 ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

К.Р. АЛЛАХВЕРДИЕВ, Т.Г. МАМЕДОВ, Ф.А. МИКАИЛОВ, МИР-ГАСАН Ю. СЕНДОВ

*Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

Исследовано влияние постоянного электрического поля на аномалии, обнаруживаемые в температурном поведении диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ PInS_2 и PGaSe_2 в окрестности фазовых переходов. Установлена идентичность изменения профиля $\epsilon(T)$ в несоизмеримую фазу в обоих кристаллах под действием постоянного электрического поля. В точке фазового перехода обнаружено, что максимум $\epsilon(T)$ в PGaSe_2 в точке фазового перехода в несоизмеримую полярную фазу смещается в определенном диапазоне ориентирующих электрических полей ($E < 7 \text{ кВ/см}$) в область более низких температур, и в область более высоких температур при приложении к образцам электрических полей с напряженностью большей определенного значения ($E > 7 \text{ кВ/см}$).

Тройные соединения PInS_2 и PGaSe_2 принадлежат к классу халькогенидных полупроводниковых соединений со слоистой структурой и характеризуются при $T \sim 300 \text{ К}$ пространственной группой симметрии C_{2h}^2 [1]. При охлаждении оба кристалла претерпевают последовательность структурных фазовых переходов (ФП), включая и переходы в несоизмеримую (НС) и несоизмеримую полярную фазы. Согласно данным структурных исследований, ФП в НС-фазу (при $T_1 = 216 \text{ К}$ для PInS_2 и $T_1 \sim 115 \text{ К}$ в случае PGaSe_2) связан с конденсацией мягкой моды в точке Бриллюэновской зоны, отвечающей волновому вектору $\vec{k}_1 = \delta(\vec{a} + \vec{b}) + 0,25\vec{c}$, где \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} - вектора обратной решетки, а параметр несоизмеримости $\delta = 0,012$ в случае PInS_2 и $\delta = 0,02$ для PGaSe_2 . При $T_2 = 201 \text{ К}$ для PInS_2 и $T_2 \sim 110 \text{ К}$ в случае PGaSe_2 оба соединения переходят в несоизмеримую полярную фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя. Симметрия низкотемпературной полярной фазы обоих кристаллов экспериментально не выявлена.

Поведение зависимости $\epsilon(T)$ и других термодинамических параметров PInS_2 [2, 3, 4] характеризуется также значительными аномалиями в окрестности 206 К, 204 К и в области 190-195 К. К настоящему времени сложилось два, в равной степени обоснованных, подхода к объяснению этих аномалий [4, 5, 6]. Один из них основан на предположении, согласно которому слабое возмущение (структурные дефекты, неконтролируемые примеси) может привести к спонтанному расщеплению ФП в несоизмеримую фазу в PInS_2 на два близлежащих по температуре. В рамках такой модели аномалии при $T \sim 206 \text{ К}$ следует рассматривать как температурную точку смены несоизмеримостей, каждая из которых связана с несоизмеримыми фазами, реализующимися при 201 К и 204 К, а температурную область 190-195 К - как интервал сосуществования полярных областей фаз, возникающих при 201 К и 204 К и обладающих пространственными группами симметрии, согласно данным теоретико-группового анализа [7], C_2^3 и S_2^2 , соответственно.

Другой подход [5, 6] постулирует существование в окрестности 204 К в PInS_2 несоизмеримо-несоизмеримого (НС-НС) ФП. Согласно этой модели, наблюдаемые на опыте основные особенности поведения $\epsilon(T)$ и упругих

характеристик [2, 3, 8, 9] PInS_2 удается объяснить и количественно описать в рамках следующей нетривиальной схемы последовательностей фаз и ФП в исследуемом кристалле: при $T_1 = 216 \text{ К}$ имеет место ФП из высокотемпературной парафазы в НС-фазу, устойчивую в интервале 204-216 К (условно обозначим ее НС-1); при $T_{1-2} = 204 \text{ К}$ имеет место НС-НС ФП, причем вновь возникающая несоизмеримость (обозначим ее НС-2) существует в диапазоне 201-204 К, и, наконец, при $T_2 = 201 \text{ К}$ происходит ФП в несоизмеримо-модулированную сегнетофазу.

В данной работе представлены результаты исследований влияния постоянного электрического поля, прикладываемого к кристаллам PInS_2 и PGaSe_2 в направлении вдоль плоскости слоя, на аномалии, обнаруживаемые на кривой $\epsilon(T)$ в окрестности ФП.

Исследуемые образцы представляли собой пластинки толщиной $\sim 2 \text{ мм}$ с плоскопараллельными торцами площадью $\sim 12 \text{ мм}^2$, вырезанные из монокристаллов PInS_2 и PGaSe_2 перпендикулярно оси поляризации, совпадающей с кристаллографической осью $\vec{b} || C_2$, где C_2 - ось симметрии второго порядка.

Измерения $\epsilon(T)$ в условиях воздействия на кристаллы смещающего электрического поля проводились мостовым методом, основанным на компенсационной схеме измерений. Характеристики методики: диапазон рабочих частот - 50-60 кГц; погрешность измерения диэлектрической проницаемости - $\sim 2 \%$. В измерениях $\epsilon(T)$ температурное сканирование образцов осуществлялось со скоростью 0,1 К/мин.

Обнаруженные при наложении на образец монокристалла PInS_2 постоянного электрического поля изменения аномалий на кривой $\epsilon(T)$ демонстрируются на рис. 1. Из рисунка видно, что ориентирующее влияние электрического поля, в целом, приводит к качественно подобным трансформациям профиля аномалий на кривой $\epsilon(T)$, которые наблюдались при воздействии на кристалл PInS_2 одноосного механического сжатия, приложенного в направлении, перпендикулярном слоям (σ_1) [10, 11]. Интересно обратить внимание на тот факт, что решающее воздействие внешнего электрического поля, при варьировании его напряженности, сказывается на профиле диэлектрической аномалии, соответствующей НС ФП. Из рассматриваемого рисунка также видно, что увеличе-

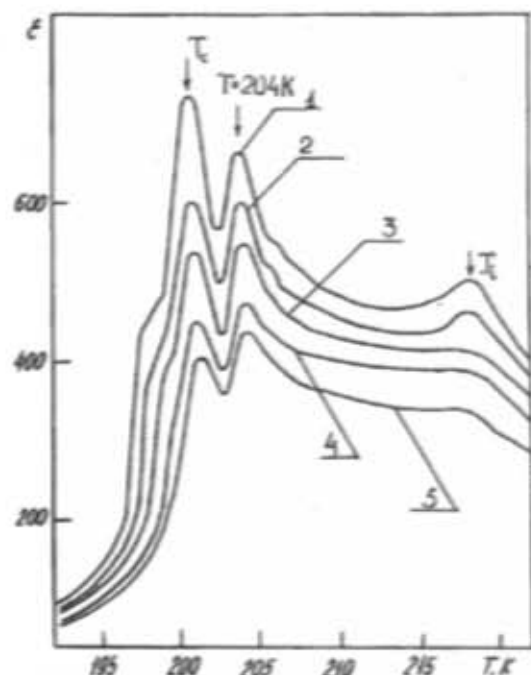


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости PInSe_2 на частоте 55 кГц вблизи ФП в условиях воздействия на кристалл постоянных электрических полей различной напряженности, $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$: 1 - 0; 2 - 4; 3 - 6; 4 - 9; 5 - 11.

ние напряженности внешнего электрического поля сопровождается уменьшением амплитуды диэлектрических аномалий, обнаруживаемых в точке ФП при 204 К и при ФП в сегнетофазу $T_c=201$ К, при этом положение указанных аномалий на температурной шкале практически не зависит от напряженности внешнего смещающего поля.

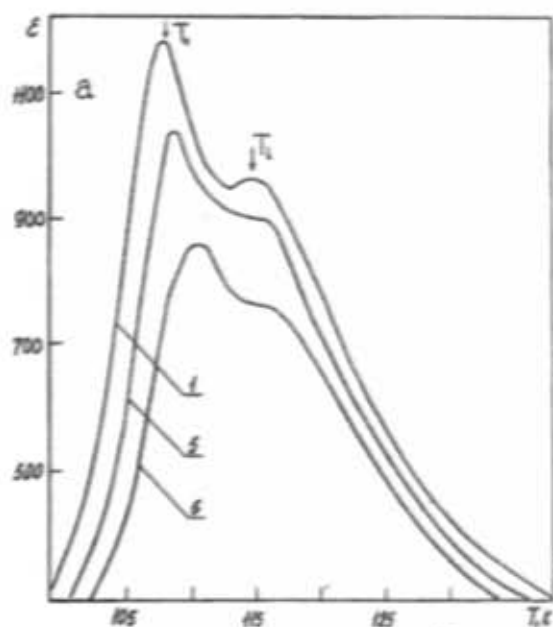


Рис. 2.а. Влияние постоянного электрического поля различной напряженности на аномалии $\epsilon(T)$ (частота 57 кГц) PIGaSe_2 вблизи ФП.

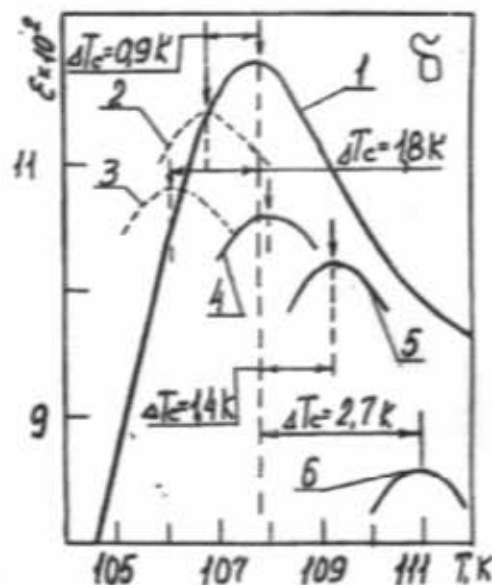


Рис. 2.6. Изменение направления смещения максимума $\epsilon(T)$ при $T=T_c$ в зависимости от напряженности внешнего электрического поля, $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$: 1 - 0; 2 - 4; 3 - 6; 4 - 8; 5 - 10; 6 - 22.

Все изложенные закономерности трансформации аномалий на $\epsilon(T)$ слоистого кристалла PInS_2 , обнаруживаемые в условиях воздействия на кристалл постоянного электрического поля вблизи ФП, почти дословно можно привести в отношении PIGaSe_2 , соответствующие кривые $\epsilon(T)$ которого для электрических полей различной напряженности демонстрируются на рис. 2.а. Заметим также, что PIGaSe_2 в отличие от изоструктурного ему соединения PInS_2 , обладает более высоким напряжением пробоя ~ 22 kV/cm .

В работе [7] показано, что единственный смешанный инвариант, который можно составить из компонент параметра порядка и вектора поляризации P_y (в осях парафазы $x=a$, $y=b$, $z=c$), имеет следующий вид $\sim \text{const} P_y \rho^2 \sin 4\varphi$, где ρ и φ - амплитуда и фаза двухкомпонентного параметра порядка в полярной системе координат. С физической точки зрения, наблюдаемый на опыте эффект воздействия обобщенной координаты P_y внешнего смещающего электрического поля на рельеф диэлектрической проницаемости при $T=T_1$ в PInS_2 и PIGaSe_2 может быть объяснен только лишь взаимодействием компоненты поляризации P_y с фазой двухкомпонентного параметра перехода (в приближении постоянной амплитуды [12, 13]), следствием которого может стать изменение закона пространственного распределения фазы вдоль оси модуляции. Таким образом, сложность закономерностей трансформации аномалий на кривой $\epsilon(T)$ в точке НС ФП при воздействии на кристалл внешних полей различной природы объясняется тем, что действие электрического поля и механического напряжения одинаково приводит к изменению топологии несоизмеримой волны модуляции, но не устраняют ее (напомним, что в [10] аналогичное видоизменение профиля кривой в точке $T=T_1$ при воздействии на образцы PInS_2 и

$TiGaSe_2$ механической нагрузки σ_1 было интерпретировано на основе инварианта $-(const U_{yz} \rho^4 \cos 4\varphi)$, имеющего родственный характер с обсужденным).

Исследование влияния внешнего смещающего поля на аномалии, обнаруживаемые на кривой $\epsilon(T)$ в окрестности точек структурных ФП в слоевом кристалле $TiGaSe_2$ выявило и необычные факты. Последние связаны со смещениями температурных положений максимума на кривой $\epsilon(T)$, соответствующего ФП в соразмерную фазу $T_c \sim 111$ К в зависимости от величины напряженности внешнего электрического поля. Опыт показывает, что в диапазоне слабых электрических полей (меньших 7 кВ/см) максимум кривой $\epsilon(T)$ смещается в сторону низких температур приблизительно на 2 К от соответствующего положения указанной аномалии на температурной шкале при нулевом внешнем электрическом поле. В области электрических полей, больших указанного номинала, имеет место изменение направления смещения температуры максимума: температурное положение рассматриваемой аномалии методично смещается в сторону более высоких температур, причем величина смещения указанной аномалии в области предпробойных внешних электрических полей от соответствующего положения этого максимума на температурной шкале при отсутствии электрического поля, составляет ~ 3 К.

Как известно, одним из отличительных признаков антисегнетоэлектрического ФП является смещение пика ϵ в точке Кюри в сторону более низких температур в условиях, когда исследуемый кристалл помещен в однородное электрическое поле. Можно предположить, что в $TiGaSe_2$ реализуется довольно экзотическая ситуация, когда рассматриваемый ФП проявляет черты антисегнетоэлектрического в области слабых электрических полей, а в диапазоне внешних полей напряженностью большей 7 кВ/см - свойствами сегнетоэлектрического ФП.

Как известно, существует класс магнитоупорядоченных кристаллов, обозначаемых в литературе термином

метамагнетика, характерной особенностью которых является проявление антиферромагнитных свойств в слабых магнитных полях и свойств ферромагнетиков - в сильных полях [14-16]. В цитируемой литературе показано, что необычность свойств метамагнетиков (типичными представителями указанного класса соединений являются $FeCl_2$, $FeBr_2$, $FeCo_2$) обусловлено только слоистостью их структуры. Структура метамагнитных кристаллов такова, что слои магнитных ионов (Fe), между которыми имеется сильное ферромагнитное обменное взаимодействие, отделены друг от друга слоем немагнитных ионов (Cl, Br), причем соседние слои магнитных ионов связаны между собой антиферромагнитно; в системе магнитных моментов усиливается упорядоченное состояние в виде слоистой магнитной структуры из чередующихся по направлению намагниченности ферромагнитных слоев. Вследствие относительно слабой антиферромагнитной связи между слоями, внешним магнитным полем можно превратить слоистый метамагнетик в однородный намагниченный магнетик.

Таким образом, по аналогии с рассмотренной моделью слоистого метамагнетика можно предположить, что в слоевом кристалле $TiGaSe_2$ в окрестности ФП при $T = T_c$ реализуется такая система дипольного упорядочения, в которой разные слои (или соседние слои) обладают противоположно направленными векторами спонтанной поляризации, величина и направление которой случайным образом меняется при переходе от одного слоя к другому, а в целом, при суммировании по всему объему, усредняется до нуля.

Увеличение величины напряженности внешнего поля, в рамках модели, аналогичной метамагнитному упорядочению, приводит к усилению влияния одного из направлений спонтанной поляризации кристалла и тем самым "переводу" $TiGaSe_2$ в однородное сегнетоэлектрическое состояние, в силу того, что взаимное влияние антинаправленных дипольных моментов разных слоев в $TiGaSe_2$ относительно слабое.

- [1] K.R. Allakhverdiev, T.G. Mamedov, B.G. Akinoglu, S.S. Ellialtioglu. Turkish Jour. of Phys., 1994, v.18, 1, 1.
- [2] Ю.В. Иласовский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. ФТТ, 1991, 33, 1, 104.
- [3] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев. ФТТ, 1991, 33, 6, 1797.
- [4] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микаилов. ФТТ, 1993, 35, 2, 348.
- [5] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ, 1996, 38, 1.
- [6] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФНТ, 1995, 21, 12, 1241.
- [7] Ф.М. Гашимова, Б.Р. Гаджиев. Препринт №199 ИФАН Азерб. Респуб., Баку, 1986, с. 46.
- [8] F.M. Salaev, K.R. Allakhverdiev, F.A. Mikailov. Ferroelectrics, 1992, 131, 1-4, 163.
- [9] Р.А. Атиева, К.Р. Алахвердиева, А.И. Баранов, Н.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. ФТТ, 1984, 26, 5, 1271.
- [10] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Т.С. Мамедов. ФТТ, 1992, 34, 6, 1829.
- [11] Э.З. Атиева, А.Э. Бахшинов, Н.А. Бахшинов, Т.Г. Мамедов, В.И. Тагиров. Кристаллография, 1988, 33, 4, 1038.
- [12] Д.Г. Санников. ФТТ, 1983, 25, 2, 616.
- [13] В.А. Головкин, Д.Г. Санников. ФТТ, 1983, 25, 11, 3419.
- [14] Л.Д. Ландау. Собран. трудов, т. 1, М., Наука, 1969, с. 97-101.
- [15] С.В. Вонсовский. Магнетизм. М., Наука, 1971, с. 1032.
- [16] М.Г. Коттом, Д.Дж. Локуд. Рассеяние света в магнетиках, М., Наука, 1991, с. 272.

K.R. Allahverdiyev, T.G. Mammadov, F.Ə. Mikayılov, Mir-Hasan Y. Seyidov

FAZA KEÇİDLƏRİ YAXINLIĞINDA $TlInS_2$ VƏ $TlGaSe_2$ KRİSTALLARININ DİELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ XARİCİ ELEKTRİK SAHƏSİNİN TƏSİRİ

Faza keçidləri yaxınlığında $TlInS_2$ və $TlGaSe_2$ kristallarının dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığında aşkar edilmiş anomalialara elektrik sahəsinin təsiri tədqiq edilmişdir. Hər iki kristalda nisbətən faza keçidi nöqtəsində $\epsilon(T)$ asılılığının sabit elektrik sahəsinin təsiri ilə dəyişməsinin eyni olduğu müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, $TlGaSe_2$ kristalında polyar fazaya keçid temperaturuna uyğun $\epsilon(T)$ -nin maksimumu elektrik sahəsinin müəyyən qiymətlərində aşağı temperaturlara doğru, sahənin müəyyən qiymətindən yuxarı qiymətlərdə yüksək temperaturlara doğru sürüşür.

K.R. Allahverdiyev, T.G. Mamedov, F.A. Mikailov, Mir-Hasan Yu. Seidov

THE INFLUENCE OF THE EXTERNAL ELECTRIC FIELD TO DIELECTRIC PROPERTIES OF $TlInS_2$ AND $TlGaSe_2$ CRYSTALS IN THE VICINITY OF PHASE TRANSITIONS

The influence of the electric field to the anomalies in the temperature behaviour of the dielectric susceptibility $\epsilon(T)$ of $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ in the vicinity of phase transitions have been investigated. The identity of the transformation of $\epsilon(T)$ profile in the incommensurate phase transition point in both of the crystals under electric field have been determined. It has been found that the maximum of $\epsilon(T)$ in $TlGaSe_2$ in the commensurate phase transition point shifts to the low temperatures in certain interval of the electric field strength and shifts to higher temperatures under electric fields with strength, which is more than certain magnitude.

Дата поступления: 01.05.96

Редактор: Ф.М. Гамуссидзе