

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $TlInS_2<Fe>$

О.А.САМЕДОВ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 31а*

Легирование кристалла $TlInS_2$ железом приводит к появлению температурной области с устойчивым релаксорным состоянием. При температуре $T_f \approx 174K$ происходит фазовый переход из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. По поляризационным измерениям определена температура Бернса $T_d \approx 210K$. Показано, что действие постоянных электрических полей индуцирует фазовый переход, соответствующий температуре Фогеля-Фулчера, который проявляется в скачке пирокоэффициента и тангенса угла потерь.

Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, также называемые релаксорами, относятся к числу наиболее изучаемых сегнетоэлектрических материалов.

В литературе встречается много работ, посвященных релаксорным сегнетоэлектрикам. В большинстве своем это сложные соединения со структурой перовскита с общей формулой $AB_2B'O_3$, где эквивалентные позиции В в решетке заняты случайным образом распределенными ионами с разной валентностью (композиционный беспорядок). Из семейства этих материалов наиболее известными являются соединения перовскитов $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PHN), $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN), $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Fe_{1/2})O_3$ [1-9].

Недавно нами были открыты новые слоистые релаксорные сегнетоэлектрики на основе $TlInS_2$ [10-12]. Изучены диэлектрические, поляризационные и пироэлектрические свойства кристаллов $TlInS_2$, легированных 0,1% Fe, Ge, Cr, Mn. Показано, что эти материалы могут быть отнесены к классу сегнетоэлектриков-релаксоров. Установлена температурная область существования устойчивого релаксорного (нанодоменного) состояния и температура перехода в сегнетоэлектрическое (макродоменное) состояние, сопровождаемое аномалией в температурной зависимости пиротока.

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.

Как известно, свойства структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках-полупроводниках во многом определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем [14]. Так как легированный $TlInS_2$ является полупроводниковым релаксорным сегнетоэлектриком, в этом аспекте представляет интерес изучение в этих кристаллах взаимного влияния электронной и решеточной подсистемы.

В данной работе представлены результаты исследования диэлектрической дисперсии, поляризационных, пироэлектрических свойств, а также влияние электрического поля на диэлектрические свойства кристаллов $TlInS_2<Fe>$, где Fe – 1% атм.

До сих пор мы изучали релаксорные свойства кристаллов $TlInS_2$, легированных 0,1 атм.% Fe. Здесь мы наблюдали два максимума на температурной

зависимости диэлектрической проницаемости $T_{m1}=190\text{K}$ и $T_{m2}=212\text{K}$ [10]. При легировании TlInS_2 1 атм.%Fe на температурной зависимости $\epsilon(T)$ наблюдается один максимум $T_m=192\text{K}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что причиной такого отличия является различная степень разупорядочения ионов In и Fe в кристалле TlInS_2 .

Монокристаллы $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбергера. Измерения проводились на гранях, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Грани шлифовались и покрывались серебряной пастой. Диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ измерялись при помощи мостов переменного тока E7-8 (1кГц), P 5058 (10кГц), E7-12 (1мГц) и измерителя добротности ВМ 560 (100кГц) в интервале температур 150÷250К. Скорость температурного сканирования составляла 0,1К/мин. Петли диэлектрического гистерезиса изучались на частоте 50Гц с помощью модифицированной схемы Сойера-Тауэра. Пироэффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

На Рис.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (кривая 1 – 1кГц; 2 – 10кГц; 3 – 100кГц; 4 – 1мГц). Диэлектрические измерения показали, что на данных кривых наблюдаются широкие максимумы, которые с увеличением частоты из-за сильной частотной дисперсии смещаются к более высоким температурам, что является одной из главных особенностей релаксорных сегнетоэлектриков.

Одной из важных особенностей сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами является то, что диэлектрическая проницаемость выше температуры максимума (T_m) меняется не по закону Кюри-Вейса $\epsilon = \frac{C}{T - T_0}$, а по закону

$(\epsilon)^{-1/2} = A + B(T - T_0)^2$. На Рис.1 приведена также зависимость $\epsilon^{-1/2}(T)$ для кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (кривая 5). Со стороны высокотемпературной фазы она пересекает температурную ось при $T_f=174\text{K}$.

Хорошо известно, что в случае сильной частотной дисперсии частотная зависимость температуры T_m не может быть описана уравнением Аррениуса для Дебаевских релаксационных процессов [9, 10, 13]. Исследования $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$, $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$, $\text{TlInS}_2\langle\text{Mn}\rangle$, $\text{TlInS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ [10-12] и других релаксоров показали, что эта зависимость, также как и в спиновых и структурных стеклах, подчиняется эмпирическому закону Фогеля-Фулчера:

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

где f – измерительная частота, f_0 – Дебаевская частота, T_f – статистическая замороженная температура (температура Фогеля-Фулчера), E_a – энергия активации. Выражение Фогеля-Фулчера может быть интерпретировано как поправка Дебаевской релаксации к температурной зависимости активационной энергии.

На Рис.2 (кривая 2) показана зависимость $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m для кристаллов $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$, иллюстрирующая выполнение закона Фогеля-Фулчера. Из уравнения Фогеля-Фулчера определяется значение $f_0=2,5 \times 10^{13}\text{Гц}$ и температура статического замораживания $T_f=174\text{K}$. Энергия активации для флуктуационной поляризации изолированного кластера (дипольные стекла) равна $E_a=0,0382\text{эВ}$.

Как известно, флуктуация состава является основной причиной размытия температур фазовых переходов [6]. Согласно работе [14] этой причиной являются дефекты, обладающие дипольными моментами, создающие в кристалле электрические поля в прилегающих областях. Эти сегнетоэлектрические кластеры

кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ взаимодействуют через диполи. Возможно также, что кластеры могут взаимодействовать частично через локальный тетраэдрический беспорядок, допускающий их замерзание в ориентационном стеклянном состоянии, которое согласно частотной зависимости T_m близко к температуре Фогеля-Фулчера $T_f=174\text{K}$.

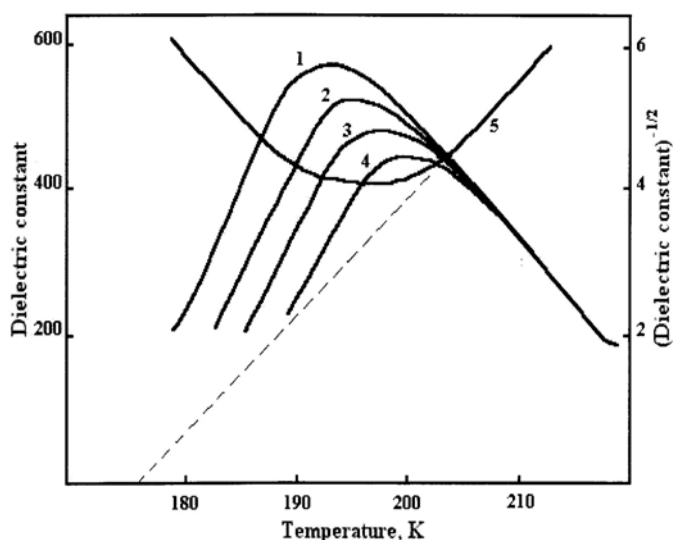


Рис.1.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ измеренные на частотах: 1 кГц (кривая 1); 10 кГц (кривая 2); 100 кГц (кривая 3) и 1 МГц (кривая 4). Кривая 5 – температурная зависимость $\varepsilon^{-1/2}(T)$ для $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$.

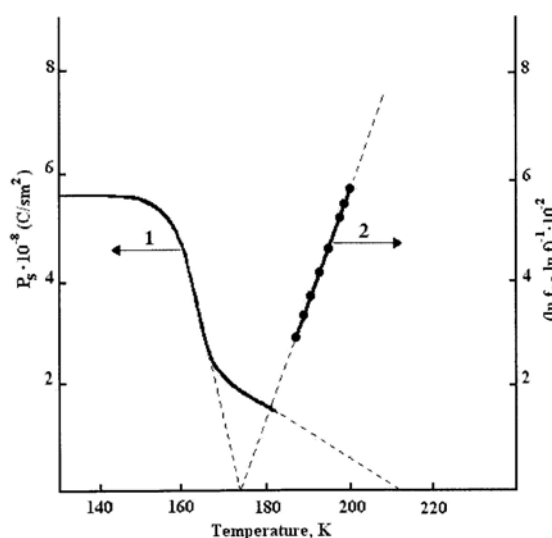


Рис.2.

Температурная зависимость спонтанной поляризации $P_S(T)$ кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (кривая 1). Зависимость $(\ln \varepsilon_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (кривая 2).

В кристалле TlInS_2 с 1 атм.%Fe присутствуют случайные поля, связанные с беспорядком в междоузлиях, вакансиями индия и атомами примесей Fe, т.е. сегнетоэлектрический дипольный порядок в этом кристалле разрушается случайными полями, индуцированными примесями ионов Fe. Разрушение дипольного порядка происходит при температуре $T_d=210\text{K}$, где T_d – температура Бернса, что приводит к появлению состояния смешанного сегнетоэлектрического стекла или дипольного стекла. Как видно из Рис.2 (кривая 1), ниже T_f наблюдаются насыщенные петли диэлектрического гистерезиса, а значение спонтанной поляризации составляет $P_{\text{max}}=6 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$. В интервале температур ($T_f \div T_d$) петля диэлектрического гистерезиса сужается вплоть до температуры Бернса. Именно в этом температурном интервале существует сегнетоэлектрическое стекло.

Анализ результатов всего температурного диапазона измерений поляризации удобно разбить на три части (Рис.2, кривая 1). В области температур $T > T_d$ кристалл является параэлектриком. При температуре T_d возникают некие поляризованные кластеры с локальной поляризацией P_d , величина которой растет с понижением температуры (Рис.2). По мере понижения температуры к T_m происходит увеличение величины локальной поляризации P_d (в интервале температур $T_d \div T_m$). В то же время, увеличение поляризации продолжается в температурном интервале ($T_m \div T_f$). Ниже T_f происходит насыщение величины локальной поляризации.

Исследования поляризационных свойств кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (Рис.2, кривая 1) показало существование трех фазовых областей: параэлектрической фазы (ПЭ), сегнетоэлектрической нанодоменной фазы (СМД) и сегнетоэлектрической макродомениальной фазы (СД).

Диэлектрические и поляризационные измерения, а также измерения пирокоэффициента дают важную информацию о процессах зарождения и разрушения кластеров возникающей фазы в процессе прохождения фазового перехода. На Рис.3 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$. В отсутствие электрического поля (Рис.3, кривая 1) никаких дополнительных аномалий, кроме основного максимума (T_m), не обнаружено. При нагревании в отсутствие поля после охлаждения в поле при температуре T_f четко видна дополнительная аномалия (кривая 2). Кривая 3 на Рис.3 отражает результаты измерений пирокоэффициента в режиме нагревания без поля, после охлаждения в поле. На ней появляются две аномалии при температуре $T_f=174\text{K}$ и $T_m=192\text{K}$.

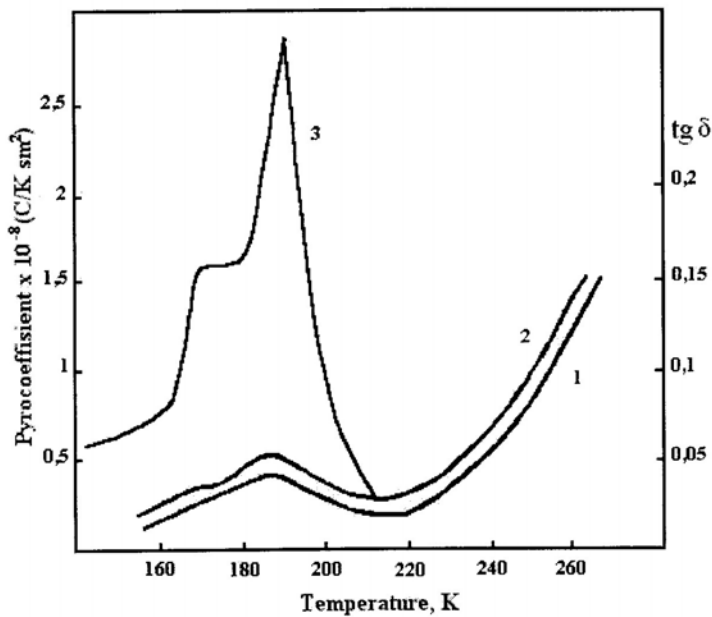


Рис.3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ без поля (кривая 1) и под действием электрического поля (кривая 2). Температурная зависимость пирокоэффициента в режиме нагрева без поля после охлаждения в поле (кривая 3).

По нашему мнению, явления, возникающие в низкотемпературной фазе релаксоров $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$, объясняются тем, что основные свойства релаксоров связаны с динамикой локализации зарядов. Отметим, что приложение к релаксорам $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ постоянного электрического поля приводит к резкому изменению картины наблюдаемых явлений. При охлаждении в поле выше некоторого порогового значения ($E_T \sim 1,5 \text{ кВ/см}$) вид температурной зависимости диэлектрических потерь резко меняется (Рис.3).

Как известно, в низкотемпературной фазе практически все заряды локализованы [4, 5, 10]. Процессы термоактивации при данных температурах не эффективны, поэтому заряженные центры могут быть ионизованы только в результате приложения достаточно сильного внешнего электрического поля. В слабых полях локализованные заряды не могут быть делокализованы и поэтому эффективно удерживают неоднородное распределение поляризации. В достаточно сильных полях носители заряда делокализуются, в результате чего локальное направление поляризации уже ничем не сдерживается, и поляризация переориентируется вдоль поля.

Таким образом, фазовый переход в состояние с однородной поляризацией после приложения электрического поля определяется процессами ионизации локальных центров и последующим перераспределением направления поляризации в локальных нанобластях. При этом локальная поляризация вокруг вновь

захваченных носителей заряда уже перенаправлена преимущественно вдоль поля. Когда большинство центров пройдет через процесс ионизации, локальная поляризация будет иметь преимущественное направление вдоль внешнего поля. Становится выгодным, чтобы спонтанная поляризация по всему образцу имела одно направление, и тогда происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это проявляется в виде скачкообразного изменения диэлектрических и пирозлектрических свойств (Рис.3).

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты показывают, что кристаллы $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ принадлежат к классу релаксорных сегнетоэлектриков со всеми присущими им свойствами. К этим свойствам можно отнести наличие узкой вытянутой петли диэлектрического гистерезиса в ограниченной температурной области (до температуры Бернса T_d), подчинение зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ выше T_m (температура максимума $\varepsilon(T)$) не закону Кюри-Вейса, а закону $(\varepsilon)^{-1/2} = A + B(T - T_0)^2$, частотную дисперсию температуры максимума $\varepsilon(T)$, описываемую соотношением Фогеля-Фулчера. Обнаружено также, что действие постоянных электрических полей индуцирует фазовый переход, соответствующий температуре Фогеля-Фулчера, который проявляется в скачке пирокоэффициента и тангенса угла потерь.

1. R.Blinc, A.Grigorovich, B.Zalar, Kutnjak C.Filipic, A.Levstic, R.Pirc., *Phys. Rev. Letters*, **83** (1999) 424.
2. A.E.Glazounov, A.K.Tagantsev. *Phys. Rev. Letters*, **85** (2000) 2192.
3. E.V.Colla, E.Yu.Koroleva, N.M.Okuneva, S.B.Vakhrushev, *Phys. Rev. Letters*, **74** (1995) 1681.
4. Р.Ф.Мамин, *ФТТ*, **43** (2001) 1262.
5. Р.Ф.Мамин, Р.Блинц, *ФТТ*, (**45**2003) 896.
6. L.E.Cross, *Ferroelectrics*, **151** (1994) 305.
7. И.П.Раевский, В.В.Еремкин, В.Г.Смотряков, Е.С.Гагарина, М.А.Малицкая, *ФТТ*, **42** (2000) 154.
8. E.V.Colla, T.Yu.Koroleva, N.M.Okuneva, S.B.Vakhrushev. *Phys Rev. Letters*, **74** (1995), 1681.
9. D.Viehland, S.J.Jang, L.E.Cross, M.Wutlig, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 2916.
10. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, V.A.Aliev, *Physics of the Solid State. An English translation of the journal Fizika Tverdogo Tela (St.Petersburg)*, **45** (2003) 1118.
11. О.А.Самедов, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIII** №5(2) (2003) 60.
12. A.Sardarli, I.M.Filanovsky, R.M.Sardarli, O.A.Samedov, I.Sh.Sadigov, A.I.Aslanov. *Proceedings of International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems. Banff, Alberta, Canada, July 20-23, (2003)* 159.
13. F.Chu, I.M.Reaney, N.Setter, *Ferroelectrics*, **151** (1994) 343.
14. Р.Ф.Мамин, *Письма в ЖЭТФ*, **58** (1993) 534.

**$\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ -da DIELEKTRİK DISPERSİYA, POLYARİZASIYA VƏ ELEKTRİK SAHƏSİ
TƏSİRİ NƏTİJƏSİNDƏ İNDUKSİYA OLUNMUŞ FAZA KEÇİDİ**

O.Ə.SƏMƏDOV

TlInS_2 kristalının Fe-la aşkarlanması dayanıqlı relaksor halına malik olan temperatur intervalına gətirir. $T_f \approx 174\text{K}$ temperaturda nanodomen relaksor halından makrodomen seqnetoelektrik halına faza keçidi baş verir. Polyarizasiya ölçmələri nətişəsində Berns temperaturu $T_d \approx 210\text{K}$ tə'yin olunub. Göstərilib ki, sabit elektrik sahəsinin tə'siri altında Foqel-Fulçer temperaturda faza keçidi yaranır. Həmin faza keçidi piroelektrik sabitinin və $\text{tg}\delta$ -nın anomaliyaları ilə müşahidə olunur.

**DIELECTRIC DISPERSION, POLARIZATION AND INDUCED BY ELECTRIC FIELD PHASE
TRANSITION IN $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$**

O.A.SAMEDOV

The doping TlInS_2 by iron results to appearance of temperature range with steady relaxor state. At the temperature of $T_f \approx 174\text{K}$ there is a phase change from nanodomain relaxor state to macrodomain ferroelectric state. Burns temperature $T_d \approx 210\text{K}$ was defined by the polarization measurements. It was shown that change of phase corresponding to Vogel-Fulcher temperature which appeared as jump process of the pyrocoefficient and dissipation factor was induced by electrostatic field.

Редактор: А.Гарибов