

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2$

А.И.НАДЖАФОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 31а*

Легирование кристалла $TlInS_2$ бором приводит к появлению температурной области с устойчивым релаксорным состоянием. При температуре $T_f \approx 185K$ происходит фазовый переход из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. По поляризационным измерениям определена температура Бернса $T_d \approx 220K$. Из формулы Фогеля-Фулчера определена энергия активации $E_a = 0,03эВ$.

В литературе встречается много работ, посвященных релаксорным сегнетоэлектрикам. В большинстве своем это сложные соединения со структурой перовскита общей формулы $AB_2B'O_3$, где эквивалентные позиции в решетке заняты случайным образом распределенными ионами разной валентности [1-9]. Недавно были обнаружены особенности, характерные для релаксоров в легированном сегнетоэлектрике-полупроводнике $TlInS_2$ [10-14]. Были 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.

В данной работе представлены результаты исследований диэлектрической дисперсии, поляризационных и пироэлектрических свойств кристаллов $TlInS_2$, где B-1ат.%. Монокристаллы $TlInS_2$ были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбергера. Измерения проводились на гранях, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Грани шлифовались и покрывались серебряной пастой.

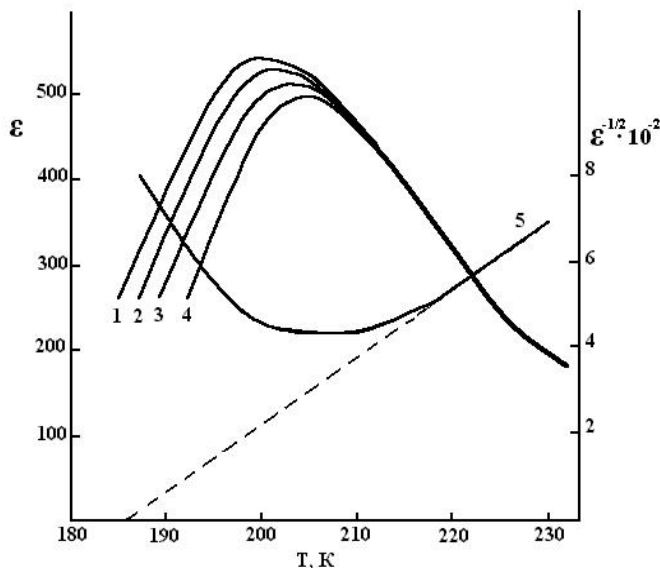


Рис.1.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла $TlInS_2$ измеренные на частотах: 1кГц (кривая 1), 10кГц (кривая 2), 100кГц (кривая 3) и 1мГц (кривая 4). Кривая 5 – температурная зависимость $\epsilon^{-1/2}(T)$ для $TlInS_2$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась при помощи мостов переменного тока Е7-8 (1кГц), Р 5058 (10кГц), Е7-12 (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-Гауэра.

Пироэффект исследовался квазистатическим методом при помощи универсального вольтметра В7-30.

На Рис.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для кристалла $TlInS_2\langle B \rangle$. Эти кривые демонстрируют типичное релаксорное поведение с увеличением частоты, и максимум $\epsilon(T)$ смещается в сторону высоких температур. Такого рода дисперсия в поведении диэлектрической проницаемости проявляется на относительно малых частотах (ниже 10^6 Гц), не характерных для обычных сегнетоэлектриков.

Исследование частотной дисперсии проводилось на четырех частотах измерительного поля (1кГц, 10кГц, 100кГц и 1мГц). Смещение размытых максимумов $\epsilon(T)$ в кристалле $TlInS_2\langle B \rangle$ при росте частоты составляло ~ 5 К (Рис.1, кривые 1-4).

Известно, что существует несколько направлений в развитии теории релаксоров. Одним из них является теория случайного поля [15]. Согласно этой теории, релаксоры принадлежат к классу разупорядоченных сегнетоэлектриков. В этих материалах случайно расположенные электрические диполи стремятся разупорядочить систему с помощью не прямых диполь-дипольных взаимодействий с мягкой исходной фазой, в то время как другие источники случайных полей пытаются разупорядочить систему. При условии равновесия между этими силами в системе могут появиться диполи, ориентированные в одном направлении.

Второй подход к теории релаксорных сегнетоэлектриков связан с влиянием электронной подсистемы на структурные фазовые переходы [4,5]. Свойства структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках-полупроводниках во многом определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем. Это приводит к изменению энергетических интервалов электронного спектра при фазовом переходе и к сдвигу температуры фазового перехода при изменении заселенности ловушек [16]. При локализации носителей заряда на локальных центрах, согласно общим представлениям, вокруг них возникает деформация и появляется локальная поляризация. Важную роль в этой теории играют процессы локализации носителей заряда на локальных центрах.

Как мы полагаем, в кристалле $TlInS_2\langle B \rangle$ условием возникновения релаксорного поведения является совпадение температуры фазового перехода с температурной областью термозаполнения локальных центров. Свойства релаксоров можно существенно менять введением даже незначительного количества примесей, которые влияют на зарядовое состояние соединений [10, 14]. При этом сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости может достигать нескольких градусов.

Присутствие в кристалле $TlInS_2\langle B \rangle$ случайных полей связано с беспорядком в междоузлиях, вакансиями индия и атомами примесей В, т.е. сегнетоэлектрический дальний порядок в этом кристалле разрушается случайными полями, индуцированными примесями ионов В. Разрушение сегнетоэлектрического дальнего порядка произойдет при температуре $T=T_d$, где T_d – температура Бернса. Это приводит к появлению состояния смешанного сегнетоэлектрического стекла или дипольного стекла.

Как видно из Рис.2 (кривая 1), ниже T_f (T_f – температура Фогеля-Фулчера) наблюдается насыщенная поляризация, значение которой составляет $P^{\max} \approx 2,5 \times 10^{-8}$ Кл/см². В интервале температур ($T_f - T_d$) петля диэлектрического гистерезиса сужается вплоть до температуры Бернса. Именно в этом температурном интервале существует сегнетоэлектрическое стекло.

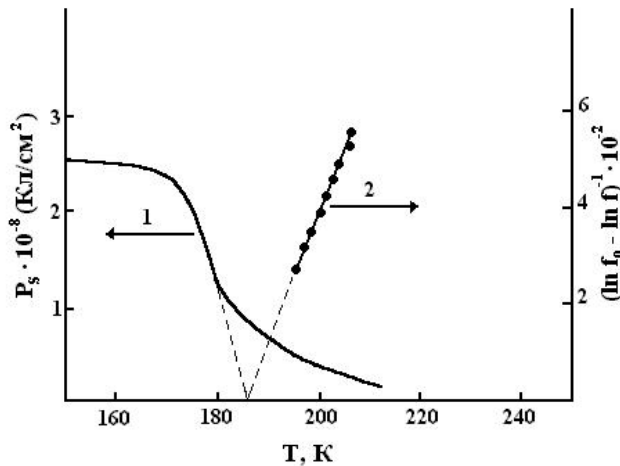


Рис.2.

Температурная зависимость спонтанной поляризации $P_s(T)$ кристалла TlInS₂ (кривая 1). Зависимость $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m кристалла TlInS₂ (кривая 2).

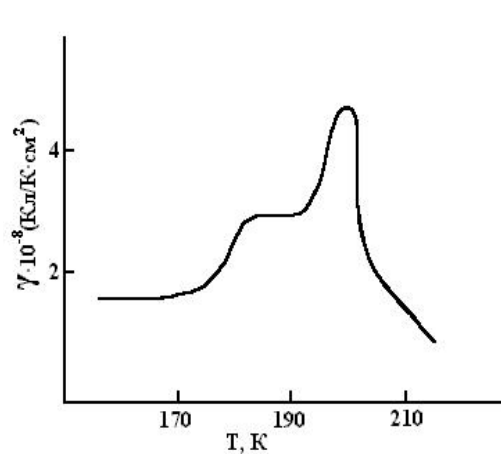


Рис.3.

Температурная зависимость пироккоэффициента кристалла TlInS₂ в режиме нагрева без поля после охлаждения в поле.

Из Рис.1 (кривые 1-4) видно, что при высоких температурах ϵ' почти не зависит от частоты во всем используемом при измерениях диапазоне частот, что подтверждает широкое распределение времен релаксации. Хорошо известно, что в этом случае частотная зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости не может быть описана уравнением Аррениуса для дебаевских релаксационных процессов. Исследования TlInS₂ 0,1ат.%Fe [10], TlInS₂ 0,1ат.%Ge [14] и других релаксоров показали, что эта зависимость так же как в спиновых и структурных стеклах, подчиняется эмпирическому закону Фогеля-Фулчера:

$$f = f_0 \exp[-E_a / k(T_m - T_f)],$$

где E_a – энергия активации, f_0 – дебаевская частота, а T_m – температура максимума $\epsilon(T)$.

Согласно соотношению Фогеля-Фулчера, можно предположить, что релаксорное поведение кристалла TlInS₂ аналогично магнитно-спиновому стеклу с поляризационной флуктуацией выше температуры статического замораживания. Из формулы Фогеля-Фулчера определена энергия активации $E_a=0,03$ эВ, предэкспоненциальный фактор $f_0=2 \times 10^{13}$ Гц и температура статического замораживания $T_f=185$ К для TlInS₂ 1ат.%B (Рис.2, кривая 2). Энергия активации E_a , входящая в формулу Фогеля-Фулчера, представляет собой активационную энергию для флуктуационной поляризации изолированного кластера (сегнето-стекла).

Возможно, что существующие сегнетоэлектрические кластеры могут взаимодействовать эластично через локальный тетраэдрический беспорядок, допускающий, что кластеры могут замерзать в ориентационном стеклянном состоянии. В этой ситуации дипольный момент нанополярной области не может колебаться независимо от его соседей, процесс замораживания должен быть кооперативным.

Размер полярных нанобластей определяется формулой $\Delta L \approx M^{-1/3}$ [17], где M – концентрация локальных центров, что хорошо согласуется с характерным значением концентрации собственных дефектов. Для TlInS₂ концентрация дефектов примерно равна $M=2,3 \cdot 10^{18}$, $\Delta L \approx 10^{-8}$ м ≈ 10 нм.

Важной особенностью сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами является то, что диэлектрическая проницаемость выше температуры T_m

меняется не по закону Кюри-Вейса: $(\epsilon')^{-1}=T - T_0/C$, а по закону $(\epsilon')^{-1}=A+B(T - T_0)^2$ (Рис.1, кривая 5).

На Рис.3 приведена температурная зависимость пироккоэффициента $\gamma(T)$ кристалла $TlInS_2$. Со стороны высокотемпературной фазы она пересекает температурную ось при 185К. При этой же температуре наблюдается особенность в температурной зависимости пироккоэффициента $\gamma(T)$. На кривой $\gamma(T)$ кристалла $TlInS_2$ проявляются две аномалии: при температуре $T_f=185K$ и $T_m=198K$. При изучении пироэффекта кристалл заранее поляризуется в постоянных электрических полях выше порогового значения $E \geq 1,5kV/cm$.

Как известно, в низкотемпературной фазе релаксорных сегнетоэлектриков практически все заряды локализованы. Процессы термоактивации при данных температурах не эффективны, поэтому заряженные центры могут быть ионизованы только в результате приложения достаточно сильного внешнего электрического поля (выше порогового значения E). Приложение электрического поля влияет как на процесс термоактивации локализованных зарядов, так и на направление поляризации в микрообластях. В слабых полях локализованные заряды не могут делокализоваться, 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. Становится выгодным, чтобы спонтанная поляризация по всему образцу имела одно направление. Тогда происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это проявляется в виде скачкообразного изменения пироккоэффициента (Рис.3).

Анализ кривых, приведенных на рисунках 1-3, позволяет утверждать, что соединение $TlInS_2$ 1ат.%В проявляет все особенности, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков:

- 1). имеет место размытие температур фазовых переходов,
- 2). наблюдается частотная зависимость максимумов кривых $\epsilon(T)$,
- 3). в области размытого фазового перехода обнаруживается вытянутая петля диэлектрического гистерезиса,
- 4). зависимость $\epsilon(T)$ со стороны высокотемпературной фазы описывается не законом Кюри-Вейса, а по закону $(\epsilon')^{-1}=A+B(T-T_0)^2$,
- 5). частотная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m подчиняется эмпирическому закону Фогеля-Фулчера,
- 6). в области T_f наблюдается скачок на кривой $\gamma(T)$.

Таким образом, легирование кристалла $TlInS_2$ 1ат.% бора приводит к появлению температурной области, в которой кристалл проявляет все особенности, характерные для релаксоров, т.е. $TlInS_2$ принадлежит к классу разупорядоченных сегнетоэлектриков. При температуре $T_f=185K$ происходит фазовый переход из релаксорного (нанодоменного) в макродоменное (сегнетоэлектрическое) состояние. Этому переходу соответствует скачок на температурной зависимости $\gamma(T)$. Также при температуре $T_d=220K$ (температура Бернса) происходит фазовый переход из параэлектрического в релаксорное состояние.

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. J.Dec, W.Kleeman, Th.Woike, R.Pankrath, *Eur. Phys. J.*, **В 14** (2000) 627.
4. Р.Ф.Мамин, *ФТТ*, **43** (2001) 1262.
5. Р.Ф.Мамин, Р.Блинц, *ФТТ*, (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. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, В.А.Алиев, *ФТТ*, **45** (2003) 1067.
11. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, И.Ш.Садыхов, *ФТТ*, **45** (2003) 1085.
12. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, *Неорганические материалы*, **40** № 10 (2004) 1.
13. 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 to July 23*, (2003)159.
14. О.А.Самедов, *Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, series of physical-mathematical and technical sciences, physics and astronomy*, **XXIII** №5(II) (2003)60.
15. М.Д.Глинчук, Е.А.Елисеев, В.А.Стефанович, Б.Хильгер, *ФТТ*, **43** (2001) 1247.
16. Р.Ф.Мамин, *Письма в ЖЭТФ*, **58** (1993) 534.
17. Н.И.Лебедев, А.П.Леванюк, А.С.Сигов, *ЖЭТФ*, **92** (1987) 248.

**BOR ATOMU İLƏ AŞKARLANMIŞ TlInS_2 KRİSTALININ DİELEKTRİK DİSPERSİYASI,
POLYARİZASİYASI VƏ PİROELEKTRİK XASSƏLƏRİ**
A.İ. NƏCƏFOV

TlInS_2 kristalının B-la aşkarlanması dayanıqlı relaksor halına malik olan temperatur intervalına gətirir. $T_f \approx 185\text{K}$ temperaturda nanodomen relaksor halından makrodomen seqnetoelektrik halına faza keçidi baş verir. Polyarizasiya ölçmələri nəticəsində Berns temperaturu $T_d \approx 220\text{K}$ təyin olunub. Foqel-Fulçer düsturundan aktivasiya enerjisi $E_a = 0,03\text{eV}$ təyin olunub.

**DIELECTRIC DISPERSION, POLARIZATION AND PYROELECTRIC PROPERTIES ON TlInS_2
DOPED BY BOR**
A.I. NAJAFOV

The doping TlInS_2 by B resulted to appearance of temperature range with steady relaxor state. At the temperature of $T_f \approx 185\text{K}$ there was a phase change from nanodomain relaxor state to macrodomain ferroelectric state. On polarization measurements Burns temperature $T_d \approx 220\text{K}$ was defined. Energy of activation $E_a = 0,03\text{eV}$ was determined from Vogel-Fulcher relation.

Редактор: Дж.Абдинов