

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ НА РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2<Ge>$**

**Р.М.САРДАРЛЫ, О.А.САМЕДОВ, И.Ш.САДЫХОВ, Э.А.ЗЕЙНАЛОВА,
А.П.АБДУЛЛАЕВ**

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ1143, г.Баку, ул. Ф.Агаева, 9*

Изучены диэлектрические и поляризационные свойства интеркалированного серебром соединения $TlInS_2<Ge>$. Установлено, что при интеркаляции расширяется температурная область существования релаксорного состояния. В направлении оси c интеркалированного серебром соединения $TlInS_2<Ge>$ обнаружено появление спонтанной поляризации, отсутствующее в неинтеркалированных кристаллах, и оценено ее максимальное значение $0,7 \cdot 10^{-8}$ Кл/см².

В настоящее время слоистые соединения привлекают к себе внимание благодаря их исключительным свойствам. К этим свойствам прежде всего можно отнести максимальную анизотропию их диэлектрических и электрических характеристик, обусловленную спецификой кристаллической структуры слоистых соединений. Благодаря анизотропии кристаллы этого класса открывают возможность для исследования наиболее интересных эффектов физики твердого тела в их двумерном проявлении. Замечательно, что анизотропия слоистых соединений может быть значительно усилена или ослаблена при интеркаливании.

Как известно, при интеркаливании слоистых кристаллов интеркалянт может проникать в ван-дер-ваальсовские щели в двух видах: в атомном виде (не связанном жестко с решеткой) или же в виде ячеек роста (жестко связанных с решеткой) [1]. Так в работе [1] показано, что кривые ЯМР, снятые на примесях ⁷Li в SnTe, напоминают структуру и форму ЯМР поглощения Li в жидкости. Это указывает на то, что литий движется так же, как и в жидкости, а не занимает определенного положения равновесия. В этом смысле состояние интеркалированного лития аналогично состоянию жидкости. Отсюда был сделан вывод о том, что атомы лития не связаны жестко с решеткой кристалла SnTe.

Теллур, внедряемый в монокристаллы InSe методом диффузии [2], становится акцепторной примесью, однако, при интеркаляции теллуром степень анизотропии кристаллов InSe уменьшается. Авторы связывают это с образованием ковалентных мостиков между слоями при внедрении атомов теллура, т.е. теллур входит в InSe в виде ячеек роста.

Интеркалирование GaSe атомами Li, Na и K приводило к образованию в образце поляризационного состояния в направлении оси c , которое зависело от сорта вводимой примеси и характера ее распределения [3]. Это состояние сохранялось длительное время.

Образование поляризации при интеркаляции также наблюдалось в кристалле InSe при внедрении ионов Na^+ [2]. Показано, что для не интеркалированного InSe рассеяние носителей заряда происходит на неполярных оптических фонах, а для образцов, интеркалированных ионами Na^+ , при 105K происходит переход от рассеяния на неполярных оптических фонах к рассеянию на полярных фонах. Эти перемены авторы объясняли поляризацией кристаллической решетки InSe при интеркаливании ионов натрия.

Слоистые кристаллы семейства $A^3B^3C^6$ фото-и рентгеночувствительны, оптически активны. Эти свойства оказались сильно чувствительны к процессам интеркаляции [4,5,6].

В имеющихся у нас литературных источниках не было обнаружено работ, связанных с исследованиями влияния интеркаляции на диэлектрические свойства кристаллов $A^3B^3C^6$.

Интеркаляция соединения $TlInS_2<Ge>$ осуществлялась методом тянущего электрического поля [7,8]. В качестве интеркалянта были выбраны ионы серебра, которые позволяют реализовывать эффективную интеркаляцию образцов без их разрушения. Ширина Ван-дер-Ваальсовой щели равна $\approx 3\text{\AA}$, тогда как ионный радиус Ag равен $r_{Ag}=1,28\text{\AA}$.

Монокристаллы $TlInS_2<Ge>$ представляли собой прямоугольные параллелепипеды, имеющий верхний металлический электрод. Их помещали в стеклянную ячейку с интеркалянтом таким образом, чтобы нижняя грань образца соприкасалась с поверхностью 0.1N водного раствора $AgNO_3$. В ячейке под нижней гранью монокристаллов, находился графитовый электрод. К данной системе прикладывалось внешнее электрическое поле напряженностью 200В/см..

Недавно нами было показано, что соединение $TlInS_2<Ge>$ относится к классу релаксорных сегнетоэлектриков [9-11]. Настоящая же работа посвящена исследованию влияния интеркаляции серебром на диэлектрические свойства релаксорного сегнетоэлектрика $TlInS_2<Ge>$.

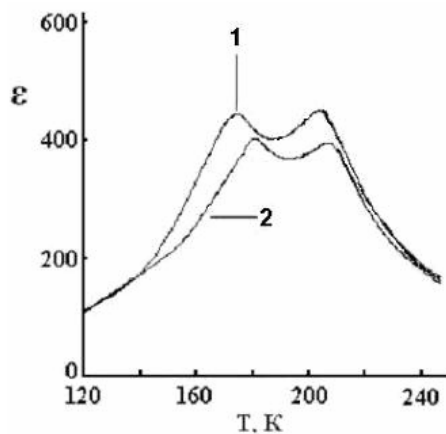


Рис.1.

Зависимости $\epsilon(T)$ кристалла $TlInS_2<Ge>$, где $Ge - 0,1\text{атм.}\%$ (нагрев). Частота измерительного поля кривой 1 – 1кГц, кривой 2 – 1МГц.

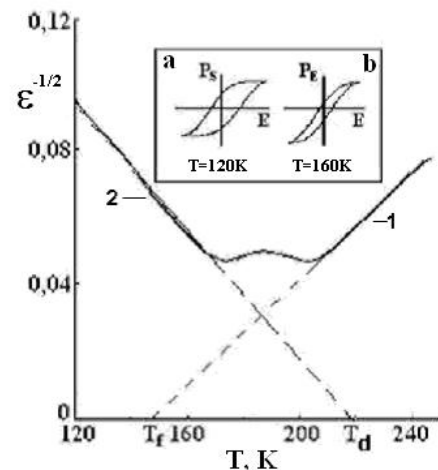


Рис.2.

Зависимость $\epsilon^{-1/2}$ для соединения $TlInS_2<Ge>$, где $Ge - 0,1\text{атм.}\%$. Измерения выполнены на частоте 1МГц. На вставке к рисунку приводятся петли диэлектрического гистерезиса: а – при 120К; б – при 160К.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при частоте 1кГц и 1МГц для соединения $TlInS_2<Ge>$ приведена на Рис.1. Как видно из рис.1 (кривая 1), в неинтеркалированном кристалле наблюдаются два максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при температурах $T_{m1}=173\text{К}$ и $T_{m2}=205\text{К}$. При этом зависимость $\epsilon(T)$ кристаллов $TlInS_2<Ge>$ (0,1 мол.% Ge) сильно размыта, расширяется область существования несоизмерной фазы с сохранением двух аномалий при $T_{m1}=173\text{К}$ ($\Delta T_{m1}=7\text{К}$) и $T_{m2}=205\text{К}$ ($\Delta T_{m2}=2\text{К}$) с увеличением частоты измерительного поля от 1 кГц до 1 МГц (Рис.1, кривые 1 и 2).

Важной особенностью сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами является то, что в этих соединениях не выполняется закон Кюри-Вейса, а линейный участок наблюдается при зависимости $\varepsilon^{-1/2} \sim (T - T_0)$. Как видно из Рис.2 (кривая 1), $\varepsilon^{-1/2}(T)$ со стороны высокотемпературной фазы пересекает температурную ось при 144К. Эта температура соответствует температуре Фогеля-Фулчера, т.е. выше этой температуры система переходит в состояние сегнетоэлектрического стекла. Кривая $\varepsilon^{-1/2}(T)$ со стороны низкотемпературной фазы пересекает температурную ось при температуре $T_d = 220\text{K}$ (Рис.2, кривая 2, температура Бернса T_d). Показано, что в этом кристалле температурная область существования релаксорного состояния ($T_d - T_f = 76\text{K}$) наиболее широка по сравнению с другими релаксорами, полученными на основе соединения TlInS_2 .

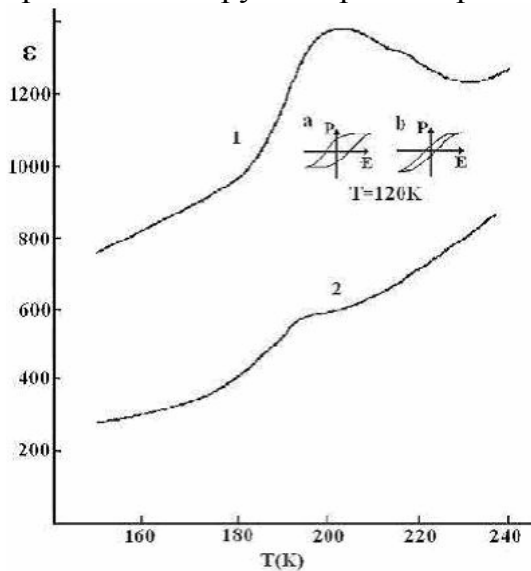


Рис.3.

Зависимости $\varepsilon(T)$ интеркалированного серебром кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$, снятые на частоте 1кГц: кривая 1 – вдоль оси c , кривая 2 – перпендикулярно оси c . На вставке к рис. приводятся петли диэлектрического гистерезиса: кривая a – перпендикулярно оси c , кривая b – вдоль оси c при 120К.

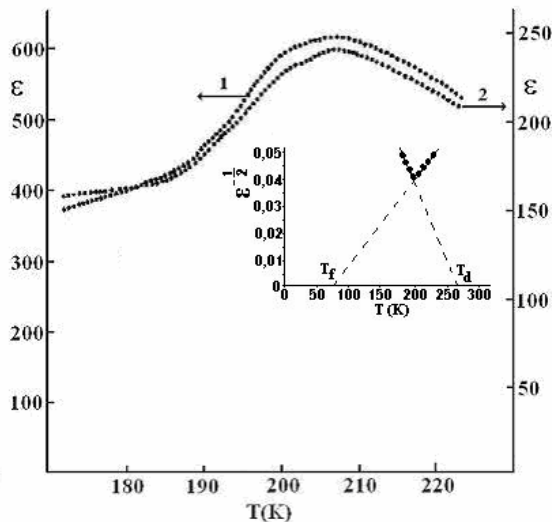


Рис.4.

Зависимости $\varepsilon(T)$ интеркалированного серебром кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$, снятые на частоте 1МГц. На вставке к рисунку приводятся зависимости $\varepsilon^{-1/2}$, снятые перпендикулярно оси c .

На Рис.3 и Рис.4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости интеркалированного серебром кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ измеренные на частоте 1кГц и 1МГц, соответственно, перпендикулярно оси c (кривые 1) и параллельно оси c (кривые 2).

Полученные по диэлектрическим измерениям результаты показывают, что диэлектрическая проницаемость интеркалированных кристаллов по оси c увеличивается в несколько раз относительно исходного соединения. В неинтеркалированных кристаллах $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ петли диэлектрического гистерезиса по оси c не наблюдаются, так как спонтанная поляризация направлена по оси (100). В интеркалированном же кристалле $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ по оси c появляется петля гистерезиса (Рис.3, вставка b). Максимальное значение спонтанной поляризации при этом составляет $0,7 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$. В то же время по оси (100) интеркалированного кристалла спонтанная поляризация уменьшается относительно исходного соединения примерно в 3,5 раза.

Из сравнения Рис.3. и Рис.4. видно, что при увеличении частоты измерительного поля с 1кГц до 1МГц максимальное значение $\varepsilon(T)$ смещается в сторону более высоких температур $[T_m(\text{МГц}) - T_m(\text{кГц}) = \Delta T_m]$ вдоль слоев $\Delta T_m = 5\text{K}$

перпендикулярно слоям $\Delta T_m=11\text{K}$. Максимальное значение диэлектрической проницаемости при 1МГц , по сравнению с 1кГц сильно уменьшается как в направлении слоев $\frac{\varepsilon(\kappa\text{Гц})}{\varepsilon(\text{МГц})} = 2,85$, так и перпендикулярно им $\frac{\varepsilon(\kappa\text{Гц})}{\varepsilon(\text{МГц})} = 2,5$, а сам фазовый

переход сильно размывается. На вставке к Рис.3 также приведены петли диэлектрического гистерезиса, снятые перпендикулярно оси c (а) и параллельно оси c (b).

Таким образом, интеркаляция серебром кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ приводит к возникновению петель диэлектрического гистерезиса в температурной области существования устойчивого релаксорного состояния при приложении поля вдоль оси c . Как известно, в этой геометрии в неинтеркалированных кристаллах $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$, поляризация отсутствует. Учитывая вышесказанное можно сказать, что серебро скорее всего связывается со слоями кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ и, по аналогии со слоистыми кристаллами семейства A^3B^6 , образует ковалентные мостики между слоями, что и является причиной возникновения наблюдаемых особенностей.

1. К.Ф.Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение, Киев, Наукова Думка, 1984, 264.*
2. З.Д.Ковалюк, П.И.Савицкий, К.Д.Товстюк, *Неорганические материалы, 28 (1982) 209.*
3. И.В.Минтянский, И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.В.Гаврилю, *ФТТ, 28 (1986) 1263.*
4. С.Н.Мустафаева, М.М.Асадов, В.А.Рамазанзаде, *Неорганические материалы, 31 (1995) 318.*
5. С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов, *ФТП, 32 (1998) 145.*
6. Г.Д.Гусейнов, С.Н.Мустафаева, *Неорганические материалы, 25 (1989) 150.*
7. G.Scholz, P.Joensen, J.M.Reyes and R.F.Frindt, *Физическая электроника, №22 (1981) 181.*
8. И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.П.Юрценюк, *Физическая электроника, №22 (1981) 181.*
9. O.A.Samedov, *Azerbaijan National Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXIII №2 (2003) 60.*
10. P.M.Sardarly, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, *Неорганические материалы, 40 (2004) 1163.*
11. R.M.Sardarli, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, *2th International conference on technical and physical problems in power engineering, Tabriz-Iran, (2004) 394.*

$\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ KRİSTALININ RELAKSOR XASSƏLƏRİNƏ İNTERKALYASIYANIN TƏSİRİ

R.M.SƏRDARLI, O.Ə.SƏMƏDOV, İ.Ş.SADIQOV, E.A.ZEYNALOVA, A.P.ABDULLAYEV

Gümüşlə interkalyasiya olunmuş $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ birləşməsinin dielektrik və polarizasiya xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, Ag-lə interkalyasiya olunmuş birləşmədə relaksor halının mövcud olma temperatur oblastı genişlənir və interkalyasiya olunmuş $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ birləşməsində c oxu istiqamətində polarizasiya yaranır və onun maksimal qiyməti $P_s \approx 0,7 \cdot 10^{-8} \text{Cl/sm}^2$ müəyyən edilmişdir.

INFLUENCE OF INTERCALATION ON $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ CRYSTALS RELAXOR PROPERTIES

R.M.SARDARLY, O.A.SAMEDOV, I.S.SADIGOV, E.A.ZEYNALOVA, A.P.ABDULLAEV

Dielectric and polarizing properties of silver intercalated $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ connection have been investigated. It was established, that intercalation extend the temperature area of relaxor conditions. In c axis a direction of silver intercalated $\text{TlInS}_2\langle\text{Ge}\rangle$ connection spontaneous polarization occurrence which revealed and its maximal value appreciated as $0,7 \cdot 10^{-8} \text{Cl/cm}^2$.

Редактор: Дж.Абдинов