

УДК 621.315.592/534.2

© 1992

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ И ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ В КРИСТАЛЛАХ TlGaSe_2

Ю. П. Гололобов, В. М. Перга, И. Н. Салионов, Е. Е. Щиголь

Обнаружено, что в TlGaSe_2 ранее известные фазовые переходы (ФП) при температурах 103, 110, 119 и 246 К сопровождаются излучением импульсов акустической эмиссии (АЭ). Зарегистрирован эффект «термоподавления» АЭ вблизи двух из четырех ФП, заключающийся в полном исчезновении при повторном термоциклировании обнаруженных вблизи 103 и 246 К максимумов интенсивности АЭ. Определено время, необходимое кристаллу TlGaSe_2 для восстановления его исходных свойств при комнатной температуре. Показано, что путем выбора соответствующего диапазона температур цикла «охлаждение—нагрев» можно добиться полного подавления АЭ вблизи любого из двух указанных ФП как при наличии, так и при отсутствии второго. Обнаруженный эффект связывается с особенностями образования в TlGaSe_2 несоразмерной модулированной структуры.

Слоистые кристаллы, являясь квазидвумерными системами, привлекают внимание исследователей во многом благодаря сложности и необычности происходящих в них ФП. В этом отношении особый интерес представляет таллий-галлиевый диселенид (TlGaSe_2) — кристалл, у которого, несмотря на многочисленные исследования, не только природа фазовых превращений, но и их количество и температуры до конца не выяснены. Не вызывает сомнений наличие ФП вблизи температур 110 и 120 К, вместе с тем сведения о других ФП весьма противоречивы [1-7], хотя наиболее часто указываются температуры 101—103 и 246—253 К [3-8]. Однако характер даже давно известных ФП, в частности при $T=120$ К, окончательно не ясен. Так, авторы [1] полагают, что при этой температуре возникает несоразмерная модулированная структура, другие же связывают ее возникновение с ФП вблизи 250 К [3, 4].

Недавно было обнаружено, что ФП при $T \approx 250$ К является термоциклическим, т. е. при непрерывном периодическом изменении температуры не воспроизводится [9]. Однако использованные в [9] методики измерений диэлектрической проницаемости и квантового выхода люминесценции предполагают воздействие на образец помимо температуры еще и измерительных полей — электрического или электромагнитного (свет). Поскольку кристаллы в несоразмерной фазе чрезвычайно чувствительны к любым внешним воздействиям, для изучения их свойств предпочтительнее использовать методики, которые дают возможность избежать таких воздействий.

В этом отношении весьма привлекателен метод акустической эмиссии, который является достаточно простым в методическом отношении и в то же время позволяет изучать влияние на образец только изменения температуры, исключив другие факторы. Применительно к TlGaSe_2 метод АЭ хорош также тем, что с его помощью можно надежно регистрировать переходы типа симметричная—несоразмерная—соразмерная фазы [10].

В связи с этим нами была предпринята попытка исследования влияния периодического изменения температуры на поведение АЭ в TlGaSe_2 в широкой

области температур (90—300 К). Методика измерений подробно описана в [10]. Регистрация интенсивности АЭ \dot{N} , т. е. числа акустических импульсов в единицу времени, проводилась в динамическом режиме при скорости изменения температуры 0.08 К/мин.

Результаты измерений и их обсуждение

В исследованной области температур нами зарегистрированы четыре максимума \dot{N} : при $T_1 \approx 103$ К, $T_2 \approx 110$ К, $T_3 \approx 119$ К и $T_4 \approx 246$ К, что достаточно хорошо согласуется с температурами известных в TlGaSe_2 ФП. Для первого термоцикла с $T_{\min} = 90$ К все аномалии отчетливо проявлялись как при охлаждении, так и при нагреве образца (см. рисунок, а, б). Однако уже повторное охлаждение приводило к качественно иной картине: воспроизводились только два максимума (при T_2 и T_3). В областях же двух других ранее наблюдавшихся аномалий значения \dot{N} не превышали уровня фона (см. рисунок, в). Такое поведение $\dot{N}(T)$ качественно хорошо воспроизводилось для всех последующих термоциклов (наблюдалось лишь некоторое уменьшение фона, а вместе с ним и абсолютного значения \dot{N} при ФП). Выдержка образца при комнатной температуре в течение трех суток привела к восстановлению его исходных свойств: на зависимости $\dot{N}(T)$ для первого цикла охлаждения—нагрева вновь появились четыре пика, причем, как и прежде, максимальное значение \dot{N} (при нормировании принимавшееся за единицу) наблюдалось при $T_2 \approx 110$ К. Для всех последующих термоциклов (проводившихся непрерывно один за другим) никаких аномалий в поведении $\dot{N}(T)$ вблизи T_1 и T_4 зарегистрировано не было, т. е. термоциклирование вновь приводило к подавлению соответствующих ФП. Специальные проведенные исследования позволили определить минимальное время, необходимое для восстановления первоначальных свойств неоднократно термоциклированного образца. Оно оказалось равным 17 ± 1 ч.

Были проведены также эксперименты по выяснению взаимосвязи ФП при T_1 и T_4 . Для этого после длительной выдержки образца при комнатной температуре путем неоднократного охлаждения до $T_{\min} = 200$ К добивались подавления ФП при $T_4 \approx 246$ К, затем без перерыва образец охлаждали до $T = 90$ К. Оказалось, что в этом случае три остальных ФП, в том числе и при $T_1 \approx 103$ К, по-прежнему, сопровождалась значительной эмиссией акустических сигналов (см. рисунок, г). Аналогичные измерения были проведены также для ФП при T_1 , но для его подавления термоциклирование проводили после начального охлаждения до $T_{\min} = 90$ К в пределах интервала температур 90—105 К. И в этом случае подавление одного ФП не сопровождалось качественными изменениями в поведении $\dot{N}(T)$ вблизи трех других ФП (см. рисунок, д). Таким образом, можно утверждать, что термоцикличувствительные ФП при T_1 и T_4 не являются взаимообусловленными.

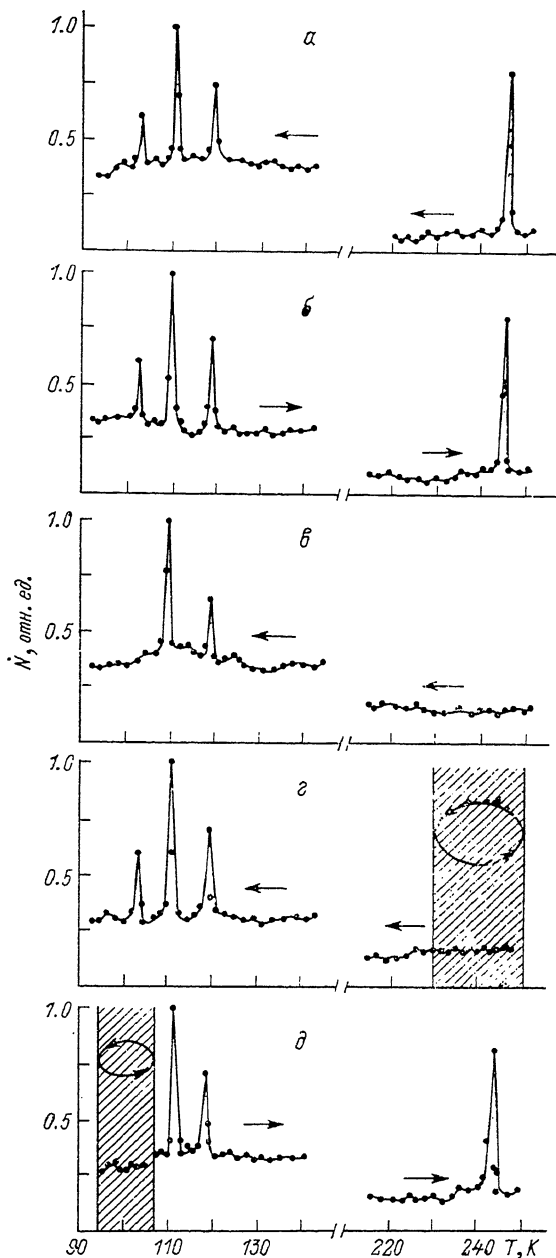
Перейдем к обсуждению полученных данных. О возможности существования несоизмерной фазы в TlGaSe_2 в области температур 107—119 К сообщалось еще в [1], однако сверхструктурные рефлексы, наличие которых однозначно подтверждает это предположение, были обнаружены в интервале 110—117 К совсем недавно [11]. Так как наиболее сильное взаимодействие между волной модуляции и дефектами кристаллической решетки наблюдается вблизи переходов несоизмерная—соразмерная фаза, увеличение интенсивности АЭ вблизи 107 К вызвано, по всей видимости, движением ансамблей точечных дефектов и дислокаций. Дефектный механизм является, по-видимому, основным и при генерации импульсов АЭ вблизи других ФП. По крайней мере с этой точки зрения легко объяснить максимальную абсолютную величину \dot{N} вблизи 110 К.

Что касается ФП при T_1 , то обнаружение для $T \approx 123$ К петель диэлектрического гистерезиса [12], а также характер температурной зависимости диэлект-

рической проницаемости ϵ [13] свидетельствуют о том, что данный переход является сегнетоэлектрическим. Причем, поскольку при $T_3 \approx 120$ К происходит учетверение объема элементарной ячейки [14], TlGaSe_2 следует отнести к собственным сегнетоэлектрикам, что согласуется с результатами изучения его оптических свойств [1]. Несоразмерность же должна возникать при температуре, заметно превышающей T_3 , иначе трудно объяснить соответствие изменения ϵ закону Кюри—Вейса в довольно широкой области температур, превышающих 120 К. Очевидно, в TlGaSe_2 несоразмерная фаза действительно возникает при $T = T_4 \approx 246$ К и характеризуется очень малым параметром несоразмерности вдоль оси С [15].

Кстати, подобная же последовательность ФП имеет место в изоморфном аналоге TlGaSe_2 — TlInS_2 . Однако в отличие от последнего, в котором несоразмерная фаза возникает при $T_4 \approx 216$ К, а появление спонтанной поляризации сопровождается перестройкой модуляции структуры при $T_c \approx 200$ К [16], в TlGaSe_2 интервал между $T_4 \approx 246$ К и $T_c \approx 119$ К превышает 120 К.

Наиболее вероятной причиной термоподавления АЭ при



Температурная зависимость \dot{N} (интенсивности акустической эмиссии) в TlGaSe_2 в относительных единицах при первоначальном охлаждении до $T_{\min} = 90$ К (а), последующем нагреве до комнатной температуры (б), повторном охлаждении до 90 К (в), охлаждении после предварительного однократного термоциклирования в интервале температур 200—300 К (г), нагреве после предварительного термоциклирования в интервале температур 90—105 К (д).

$T_4 \approx 246$ К является образование при периодическом изменении температуры долгоживущих метастабильных состояний. Их возникновение может быть обусловлено процессами переупорядочения слоевых пакетов, приводящими к существованию одномерного беспорядка вдоль оси С. Наличие при комнатной температуре беспорядка в чередовании слоев TlGaSe_2 было зарегистрировано при определении симметрии его кристаллической решетки [17].

Природа эффекта подавления АЭ при $T_1 \approx 103$ К, возможно, связана с процессами исчезновения—восстановления частично сохраняющейся в соразмерной фазе длиннопериодической структуры с периодом 0.1—1 мкм, об обнаружении которой в $TlGaSe_2$ сообщалось ранее [18]. С этим согласуется и поведение вблизи T_1 коэффициента поглощения ультразвуковых волн [13].

По нашему мнению, обнаруженный эффект «термоподавления» АЭ вблизи двух ФП неразрывно связан с процессами образования в $TlGaSe_2$ несоизмерной фазы. Однако для окончательного выяснения природы этого явления необходимы дальнейшие исследования, в первую очередь рентгеноструктурные, которые и проводятся в настоящее время. По их результатам будет подготовлено отдельное сообщение.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1271—1276.
- [2] Абдуллаева С. Г., Мамедов Н. Т., Мамедов Ш. С., Мустафаев Ф. А. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 1989. Т. 25. № 11. С. 1862—1865.
- [3] Allahverdiev K. R., Aldzanov M. A., Mamedov T. G., Salaev T. Yu. // Solid State Commun. 1986. V. 58. N 5. P. 295—297.
- [4] Крупников Е. С., Алиев Ф. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3158—3160.
- [5] Алиев В. А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 505—507.
- [6] Aldzanov M. A., Guseinov N. G., Mamedov Z. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 100. N 2. P. 145—148.
- [7] Аллахвердиев К. Р., Гусейнов С. С., Мамедов Т. Г. и др. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 1989. Т. 25. № 11. С. 1858—1861.
- [8] Гололобов Ю. П., Шило С. А., Юрченко И. А. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 11. С. 1721—1724.
- [9] Гололобов Ю. П., Шило С. А., Юрченко И. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2781—2783.
- [10] Гололобов Ю. П., Саливанов И. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 298—299.
- [11] McMorrow D. F., Cowley R. A., Hatton P. D., Banys J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. № 16. P. 3699—3712.
- [12] Абиев А. К., Бахышов Н. А., Бахышов А. Э., Гаджиев М. С. // Изв. вузов, физика. 1989. № 12. С. 84—86.
- [13] Беляев А. Д., Гололобов Ю. П., Дуброва К. С. // УФЖ. 1991. Т. 36. № 7.
- [14] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М. и др. // Препринт ЛФТИ. 1984. № 886.
- [15] Габуда С. П., Козлова С. Г., Мамедов Н. Т., Мороз Н. К. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1708—1714.
- [16] Вахрушев С. Б., Жданова В. В., Квятковский Б. Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 6. С. 245—247.
- [17] Muller D. V., Hahn H. // J. Anorgan. Chem. 1978. V. 438. N 3. P. 258—272.
- [18] Крупников Е. С., Алиев Ф. Ю., Мамедов Н. Т. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 1989. Т. 25. № 11. С. 1866—1868.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
28 июня 1991 г.