

Аномалии электрофизических, тепловых и упругих свойств слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника $TiGaSe_2$: неустойчивость в электронной подсистеме

© М.-Н.Ю. Сейидов^{*,**}, Р.А. Сулейманов^{*,**}

* Department of Physics, Gebze Institute of Technology,
41400 Kocaeli, Turkey

** Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

E-mail: smirhasan@gyte.edu.tr

(Поступила в Редакцию 6 августа 2007 г.
В окончательной редакции 11 декабря 2007 г.)

Представлены результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, темнового тока, вольт-амперных характеристик слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника $TiGaSe_2$, полученные в интервале 77–300 К. На кривой $\varepsilon(T)$, измеренной в направлении перпендикулярном слоям в области низких частот, впервые обнаружена ярко выраженная аномалия в виде „ямы“, с заметными температурными границами ~ 150 и ~ 200 К. Также впервые экспериментально зафиксировано развитие электрических неустойчивостей, проявляющихся в виде низкочастотных квазипериодических колебаний тока на вольт-амперных характеристиках образца в том же температурном интервале. Показано, что для наблюдения неустойчивостей важно, чтобы электрическое поле к образцу подавалось посредством бесконтактных потенциалозадающих электродов, выполненных в виде тонких прокладок из слюды. Обсуждается природа неустойчивости и ее влияние на различные физические свойства слоистого кристалла $TiGaSe_2$.

PACS: 71.20.Nr, 72.10.Fk, 72.20.-i, 73.40.Cg, 77.80.Bh

1. Введение

Интерес к $TiGaSe_2$ обусловлен прежде всего наличием последовательности низкотемпературных фазовых переходов (ФП) при атмосферном давлении. Структурными [1], тепловыми [2,3], акустическими [4,5], оптическими [6–8], диэлектрическими [9,10], пьезоэлектрическими [11] и другими исследованиями в кристаллах $TiGaSe_2$ однозначно идентифицированы три структурных ФП — два в объеме и один на поверхности. ФП в объеме кристалла реализуются: вблизи $T_i \sim 120$ К из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоизмеримую (INC) фазу и в окрестности $T_c \sim 110$ К из INC-фазы в несобственную модулированную соизмеримую (С) сегнетоэлектрическую фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя. ФП в INC-фазу связан с потерей устойчивости слоистой кристаллической решетки по отношению к некоторым степеням свободы, отвечающим волновому вектору $\mathbf{k}_i = (\delta; \delta; 0.25)$, где $\delta = 0.02$ — параметр несоизмеримости [1]. При $T = T_c$ параметр δ скачком обращается в нуль, так что сегнетоэлектрические свойства низкотемпературной С-фазы связаны с „запиранием“ волнового вектора модуляции на рациональном значении $\mathbf{k}_i = (0; 0; 0.25)$ (мягкая мода на границе зоны Бриллюэна). ФП на поверхности, согласно [11,12], наблюдается в окрестности $T \sim 135$ К. Существенного продвижения в понимании природы поверхностного ФП в $TiGaSe_2$ на сегодняшний день в имеющейся литературе еще нет.

Кроме областей, близких к температурам структурных ФП, монокристаллы $TiGaSe_2$ обнаруживают ряд

необычных свойств, не получивших до сих пор должного объяснения. Прежде всего необходимо отметить работы [13,14], в которых методами субмиллиметровой диэлектрической спектроскопии в некоторых образцах обнаружено нетривиальное поведение динамики кристаллической решетки $TiGaSe_2$, заключающееся в расщеплении мягкой сегнетоэлектрической моды на две компоненты: низкочастотная ветвь ведет себя с изменением температуры нормально, а высокочастотная — аномально. Частота ее с понижением температуры вначале монотонно уменьшается, проходит через минимум в окрестности ~ 180 К, а затем растет. Траектория этой особенности была дана в работе [15] на основе модели тороидного ФП.

В [6,7] при изучении температурных зависимостей спектров пропускания образцов $TiGaSe_2$, выбранных из разных технологических партий и исследованных в направлении, перпендикулярном слоям, установлено, что в некоторых образцах в температурном интервале ~ 140 – ~ 200 К наблюдаются осцилляции интенсивности проходящего через кристалл монохроматического света. По мнению авторов [6,7], эти осцилляции связаны с интерференцией монохроматического света на солитонной решетке. Иными словами, авторы предполагают, что ФП в INC-фазу в $TiGaSe_2$ имеет место вблизи $T_i \sim 247$ К, а в сегнетоэлектрическую С-фазу — в окрестности температуры $T_c \sim 140$ К, т.е. вблизи температур, никак не обозначенных структурными исследованиями.

Еще одна необычная особенность, заключающаяся в повороте оптических осей $TiGaSe_2$ начиная с темпера-

тур ~ 180 К, была обнаружена в [8] при температурных исследованиях коноскопических фигур тонких пластин TlGaSe_2 . Авторы [8] специально подчеркивают, что наблюдаемое явление не может быть объяснено даже предполагаемыми ФП в структуре TlGaSe_2 , а связано с возникновением в кристалле в указанной температурной области внутренних электрических полей, направленных перпендикулярно слоям TlGaSe_2 (природа которых, по мнению авторов [8], пока остается до конца не выясненной), и их влиянием на коэффициенты преломления кристалла.

Наконец, отметим работы [2,4,5], в которых в температурном интервале ~ 140 – ~ 200 К наблюдались особенности в температурном поведении коэффициента теплового расширения и модуля Юнга TlGaSe_2 (подробнее см. подраздел 4.2).

В задачи настоящей работы входило детальное изучение резистивных и диэлектрических характеристик монокристаллических образцов TlGaSe_2 в температурном интервале ~ 140 – ~ 200 К с целью поиска и установления корреляций между этими характеристиками и представленными выше необычными физическими свойствами TlGaSe_2 . В работе получены прямые экспериментальные доказательства того, что указанные особенности представляют собой различные формы проявления электрической неустойчивости, реализующейся в электронной подсистеме TlGaSe_2 .

2. Приготовление образцов и методика измерений

Для исследований использовались высокоомные образцы TlGaSe_2 , вырезанные из выращенных модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллических слитков. В приготовленных образцах в широком диапазоне температур изучались следующие электрофизические свойства: вольт-амперные характеристики (ВАХ); темновой ток в зависимости от приложенного к образцу постоянного электрического напряжения; частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости.

Образцы для электрических измерений в постоянном электрическом поле представляли собой прямоугольные пластинки с типичными размерами: толщиной ~ 1.5 мм и площадью поверхности ~ 8 мм². Для получения низкоомных электрических контактов с образцом на базисные зеркальные поверхности пластин TlGaSe_2 наносилось по два электропроводящих контакта из серебряной пасты, к которым подводились тонкие медные провода. Ширина зазора между контактами на каждом образце составляла ~ 2 мм. Кроме того, нами были проведены контрольные измерения на образцах с электродами из золота, напыленными на поверхности образцов методом высокотемпературного термического испарения в вакууме.

Для исследований был использован азотный криостат с оптическими окнами и автоматической регулировкой и стабилизацией температуры. Контроль температуры и скорости ее изменения проводился с помощью Lake Shore 340 Temperature Controller. Измерения производили в динамическом режиме с различными скоростями линейного изменения температуры в интервале от 0.1 до 20 К/мин. Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления Pt-100 при уровне стабилизации температуры не хуже 0.01 К. Облучение образцов производилось светом галогеновой лампы мощностью 100 Вт.

Измерения тока осуществлялись с помощью пикоамперметра Keithley 485, ко входу которого в режиме сопротивления был подключен образец. Нижний предел чувствительности измерительной уставки составлял 0.1 пА с погрешностью изменения тока через кристалл не более ± 0.01 пА.

Измерения ВАХ проводились с помощью электрометра Keithley 614 в изотермических условиях в режиме сканирования измерительного тока. Минимальный ток, регистрируемый электрометром, составлял ~ 0.1 пА, диапазон прикладываемых на образец напряжений –100–+100 В.

С целью исключения влияния электрических контактов на электрофизические свойства TlGaSe_2 проводились специальные исследования, при которых контакты удалялись с поверхности образца, а электрическое поле к образцу подавалось посредством бесконтактных потенциалоподающих электродов, выполненных в виде тонких (толщиной ~ 300 мкм) прокладок из слюды, удерживаемых на поверхности образца с помощью вакуумной смазки. Другими словами, цикл электрических измерений повторялся на образце, помещенном между обкладками конденсатора, включенного в замкнутую цепь, состоящую из источника постоянного напряжения, собственно конденсатора и электрометра.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводились в квазистатическом температурном режиме методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 50 Гц–13 МГц с помощью LCR-метра марки HP 4192A. Измерения как перпендикулярно слоям, так и вдоль полярного направления проводились на образце TlGaSe_2 , имеющем форму прямоугольного параллелепипеда с плоскопараллельными торцами площадью 12 и 10 мм². Поверхности образца, перпендикулярные полярному направлению, механически шлифовались и полировались до оптического качества. Электрический контакт к электродам, образованным напылением золотых пленок, осуществлялся с помощью токовых прижимных зондов. Образец во время измерений находился в термостатируемой камере внутри стеклянного дьюара. Температура контролировалась медь-константановой термопарой; точность ее поддержания была не хуже 0.5 К.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') TlGaSe_2 , измеренные в режиме нагрева при различных частотах (200 Hz–13 MHz) измерительного поля в направлении, перпендикулярном слоям (при частотах, больших 100 kHz, разрешение спектров диэлектрической проницаемости и проводимости TlGaSe_2 существенно ухудшается, и чтобы не загромождать рисунок, соответствующие кривые на рис. 1 и 2 не показаны). Как видно из рис. 1, спектры ϵ' обнаруживают существенную частотную дисперсию в диапазоне частот 200 Hz–10 kHz. Обращает на себя внимание аномалия зависимости $\epsilon'(T)$

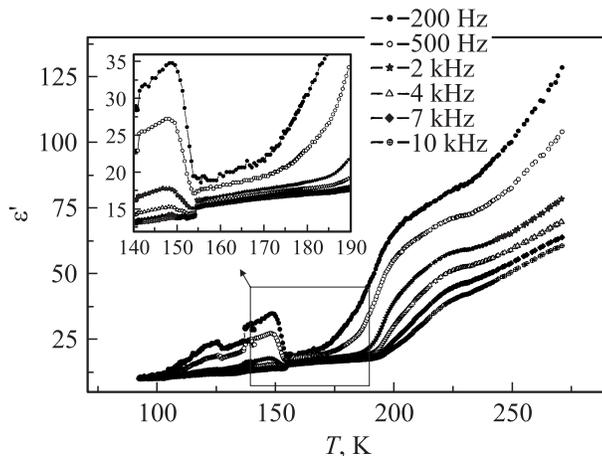


Рис. 1. Температурные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости TlGaSe_2 , измеренные в режиме нагрева в направлении, перпендикулярном слоям, при различных частотах. На вставке — аномальное поведение $\epsilon'(T)$ в области температур 140–190 К.

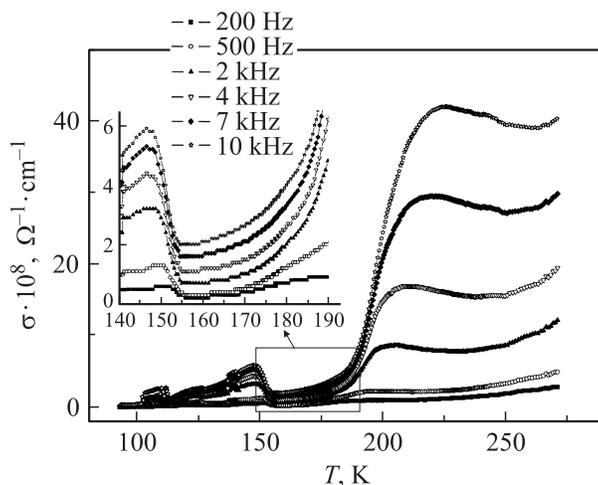


Рис. 2. Температурные зависимости спектров ac -проводимости TlGaSe_2 , измеренные в режиме нагрева в направлении, перпендикулярном слоям, при различных частотах. На вставке — аномальное поведение $\sigma(T)$ в области температур 140–190 К.

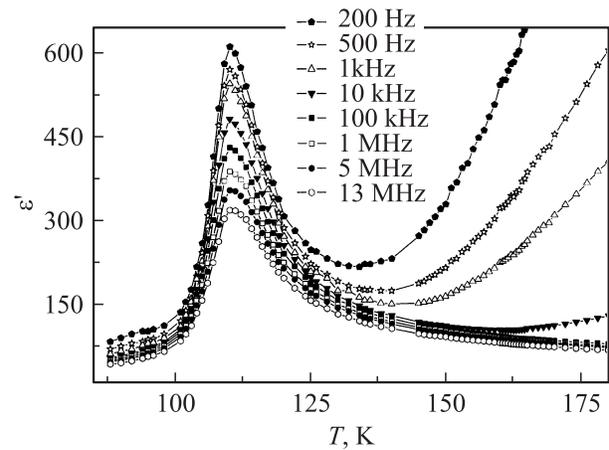


Рис. 3. Температурная зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости TlGaSe_2 , измеренная в режиме нагрева в направлении, параллельном слоям, при различных частотах.

в виде „ямы“ в области температур ~ 150 – ~ 200 К с достаточно крутым низкотемпературным и пологим высокотемпературным склонами. С ростом частоты переменного поля аномалия в поведении $\epsilon'(T)$ постепенно подавляется и практически не наблюдается при частоте измерительного поля 10 kHz (см. вставку к рис. 1). При $T > 190$ К во всем исследованном частотном диапазоне 200 Hz–13 MHz наблюдается участок существенного увеличения $\epsilon'(T)$, на фоне которого регистрируется небольшой перегиб.

На рис. 2 представлены температурные зависимости спектров ac -проводимости (σ) слоистого кристалла TlGaSe_2 , измеренные (в режиме нагрева образца) в направлении, перпендикулярном слоям в частотном диапазоне 200 Hz–13 MHz. Из рис. 2 видно, что качественно температурный ход всех кривых σ , измеренных на различных частотах, совпадает с данными рис. 1, при этом основной особенностью каждой из кривых $\sigma(T)$ также является отчетливо выраженная аномалия, имеющая вид „ямы“ в температурном интервале ~ 150 – ~ 200 К.

На рис. 3 показаны типичные температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости TlGaSe_2 , измеренные в направлении, параллельном плоскости слоя в диапазоне частот 200 Hz–13 MHz. Как видно, кривые $\epsilon'(T)$ существенно отличаются от наблюдавшихся в направлении, перпендикулярном слоям. Измерения $\epsilon'(T)$ при различных частотах показали, что сегнетоэлектрический ФП в TlGaSe_2 происходит при $T_c \sim 110$ К и обладает всеми особенностями, характерными для релаксационных процессов дебаевского типа: с ростом частоты переменного измерительного поля пик $\epsilon'(T)$, связываемый с сегнетоэлектрическим ФП, несколько размывается с понижением максимальной величины диэлектрической проницаемости и незначительным увеличением температуры ФП.

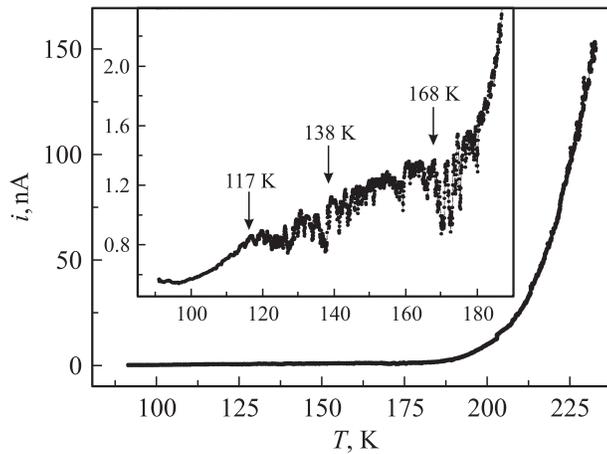


Рис. 4. Температурная зависимость темнового тока, протекающего через образец TlGaSe_2 перпендикулярно слоям при приложении к кристаллу постоянной внешней разности потенциалов 7 В. Кривая $i(T)$ получена в режиме нагрева при скорости температурного сканирования образца 1 К/мин.

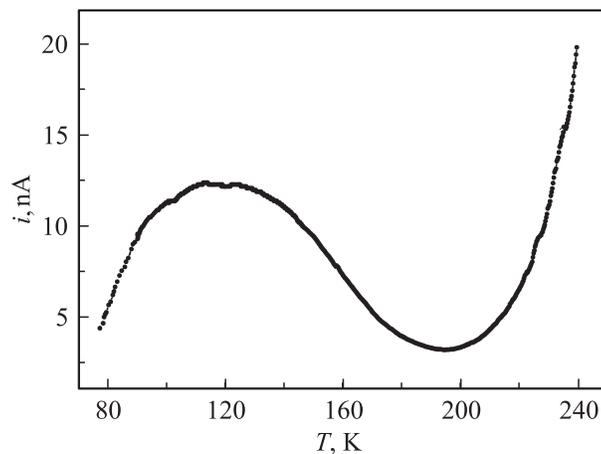


Рис. 5. То же, что на рис. 4. Кривая $i(T)$ получена при следующих условиях эксперимента: $dT/dt = 5$ К/мин, $U = 5$ В.

Как уже отмечалось, слоистые кристаллы TlGaSe_2 при нормальных условиях являются полупроводниками p -типа с шириной запрещенной зоны $\Delta E \sim 2.1$ эВ. При температурах, близких к комнатной, исследуемые в настоящей работе образцы TlGaSe_2 обладали удельным сопротивлением $\sim 1.5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ и выше. Их ВАХ, полученные с помощью металлических контактов (серебряная паста, золото), были практически линейны при комнатной температуре, изменение полярности приложенного напряжения почти не меняло сопротивления контактов. Временная задержка между приложенным напряжением и электрическим током также не наблюдалась. Таким образом, используемые электрические контакты можно было считать омическими.

На рис. 4 показана температурная зависимость электрического тока i , протекающего через образец TlGaSe_2

перпендикулярно слоям при приложении к кристаллу постоянной внешней разности потенциалов 7 В. Кривая $i(T)$ получена в режиме нагрева при скорости температурного сканирования образца 1 К/мин. Как видно из рис. 4, зависимость $i(T)$ имеет полупроводниковый характер. Участок графика $i(T)$ в области температур, больших ~ 180 К, хорошо описывается активационным законом аррениусовского типа, при этом энергия активации примеси составляет 0.31 эВ. На вставке к рис. 4 в более крупном масштабе показан осциллирующий характер кривой $i(T)$ в температурном диапазоне ~ 117 – ~ 180 К. Видно, что после небольшого роста в температурном интервале ~ 90 – ~ 117 К кривая $i(T)$ при достижении температурной точки ~ 117 К „срывается“ в квазипериодический колебательный процесс, характер которого несколько видоизменяется при ~ 138 и ~ 168 К. Выше температуры ~ 180 К осцилляции в поведении $i(T)$ не наблюдаются. Специально проведенные исследования $i(T)$ в интервале 117–180 К в режиме стабилизации температуры показали, что осцилляции тока имеют квазипериод ~ 1 мин.

На рис. 5 представлена кривая $i(T)$ исходного образца, полученная при скорости температурного сканирования 5 К/мин. Видно, что зависимость $i(T)$ в температурной области 77–200 К имеет колоколообразный характер с максимумом, приходящимся на ~ 117 К, причем начиная с ~ 117 К вплоть до ~ 200 К сопротивление полупроводникового образца возрастает с ростом температуры. Этот факт свидетельствует о том, что в указанном „чувствительном“ температурном диапазоне процесс электропереноса в TlGaSe_2 определяется не только равновесной электронной составляющей, т.е. носителями, термически активированными с локальных уровней в запрещенной зоне, но и неравновесной компонентой, связанной с формированием в объеме кристалла поляризованного состояния.

Температурная зависимость тока, перпендикулярного слоям, измеренная при нагревании исходного кристалла со скоростью 1 К/мин и приложении к образцу малой постоянной разности потенциалов 0.8 В, представлена на рис. 6, а. На рис. 6, б показана температурная зависимость интенсивности проходящего через кристалл TlGaSe_2 монохроматического света, заимствованная из публикаций [6,7]. Сравнительный анализ этих рисунков показывает, что кривая $i(T)$ вплоть до мельчайших подробностей воспроизводит температурную зависимость интенсивности пропускания. Детальное рассмотрение рис. 6, а позволяет выделить несколько последовательных температурных участков на кривой $i(T)$: если в области ~ 80 – ~ 165 К величина тока, протекающего через образец, практически не зависит от температуры, то интервал ~ 165 – ~ 200 К характеризуется некоторым увеличением тока, на фоне которого наблюдаются специфические осцилляции в поведении $i(T)$ с квазипериодом, также равным ~ 1 мин. Особенно ярко

осцилляционное поведение $i(T)$ проявляется в области $\sim 200 - \sim 220$ К, оно характеризуется резким увеличением амплитуды колебаний тока. Колебательный процесс не удается наблюдать при температурах выше ~ 220 К. При этих температурах кривая $i(T)$ проходит через максимум, причем температура максимума соответствует точке ~ 242 К.

На рис. 7 представлена типичная низкотемпературная ВАХ исходного образца, полученная при прямом (с увеличением прикладываемого постоянного напряжения) и обратном (с уменьшением напряжения) ходе с приложением статического электрического поля вдоль оси c . Видно, что в области напряжений $\sim 10 - 30$ В кривая ВАХ почти параллельна оси напряжения, т. е. приобретает форму N -образной кривой с участком отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). N -образные характеристики обратимы, однако при обратном ходе область критических напряжений несколько меньше,

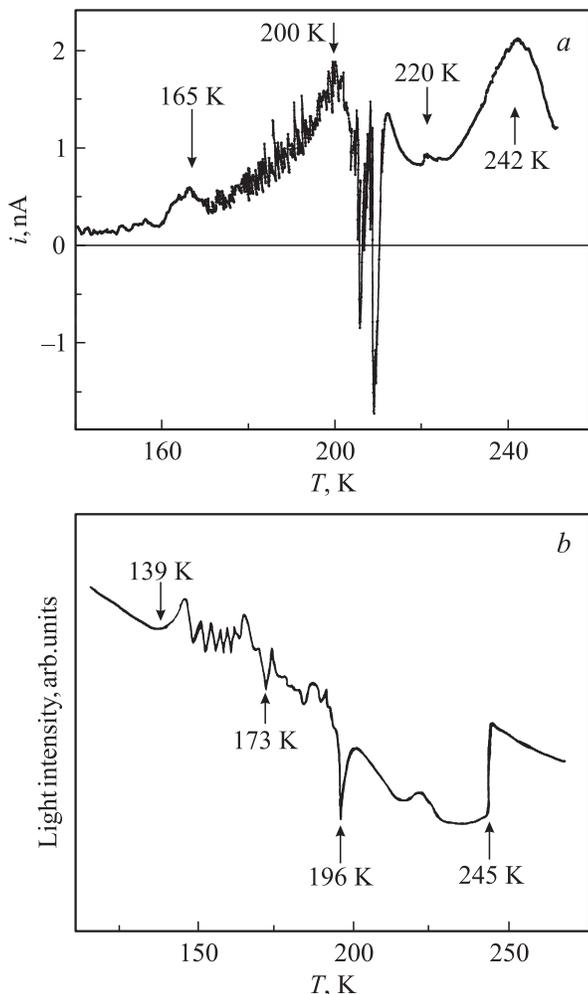


Рис. 6. *a)* То же, что на рис. 4. Кривая $i(T)$ получена при нагревании исходного кристалла со скоростью 1 К/мин и приложении к образцу малой постоянной разности потенциалов 0.8 В. *b)* Температурная зависимость интенсивности проходящего через кристалл TlGaSe_2 монохроматического света (по данным [6,7]).

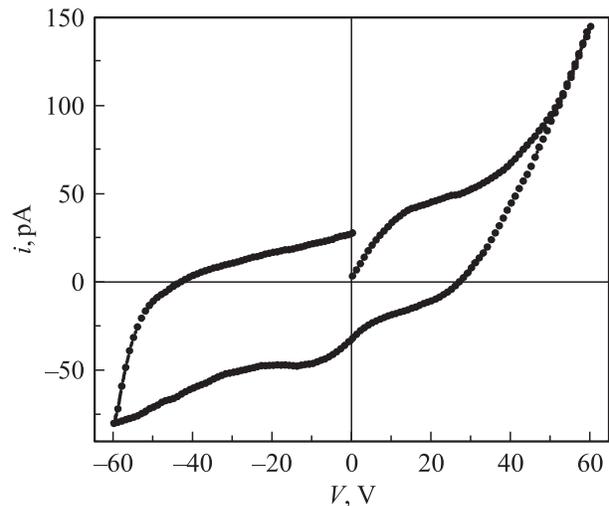


Рис. 7. ВАХ, полученная на исходном образце с металлическими контактами при температуре 113 К. Прикладываемое к образцу электрическое напряжение в диапазоне $-60 - +60$ В меняется с шагом 1 В за 1 с.

чем при прямом ходе. Ток обратной ветви ВАХ сопровождается гистерезисом. Экстраполяция ВАХ к значению $i = 0$ дает величину остаточного на образце напряжения ~ 30 В. Кроме того, при обратном ходе в области малых напряжений величина тока имела тенденцию не обращаться в нуль.

Известно [16], что транспортные свойства высокоомных полупроводников определяются не только объемом материала, но и его приэлектродными областями. Мы попытались выяснить, связаны ли результаты приведенных выше исследований кристалла TlGaSe_2 с процессами на электродах.

На рис. 8 показана серия ВАХ, полученная на изолированном слюдяными прокладками исходном образце TlGaSe_2 в температурном диапазоне $80 - 240$ К. Видно, что линейная и симметричная по отношению к полярности приложенного статического напряжения кривая ВАХ, измеренная при 80 К, сохраняет такую же форму вплоть до температур ~ 140 К. Положение существенно меняется в температурном диапазоне $145 - 205$ К: форма ВАХ приобретает вид специфических колебаний с многократным увеличением амплитуды тока, причем изменение полярности внешнего напряжения не сопровождается изменением направления тока. Колебательный процесс не удается наблюдать выше температуры 205 К и при слишком высоком уровне подсветки образца. Уже начиная с 210 К резко уменьшаются амплитудные значения токов на кривой ВАХ: форма ВАХ начинает приобретать очертания линейности, на кривой ВАХ появляется обратная ветвь. ВАХ при 220 К практически не отличается от характеристики, измеренной при 80 К. В ходе экспериментов было выяснено, что наблюдаемые в указанном температурном интервале колебания тока имеют квазипериод ~ 1 мин.

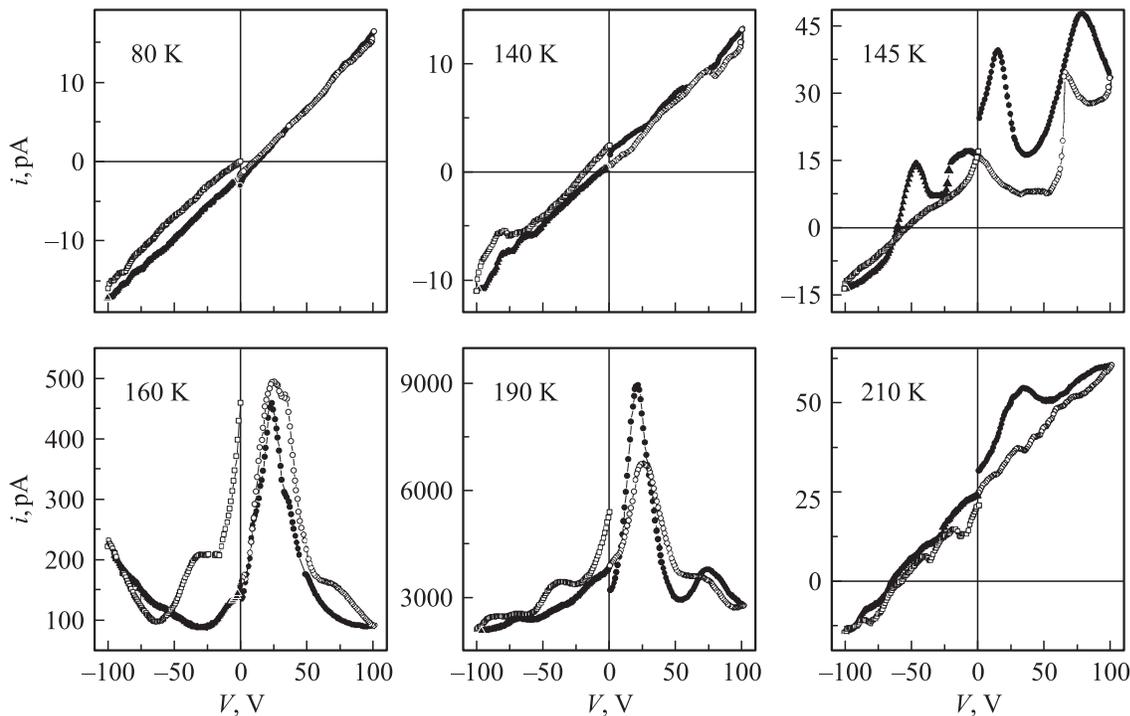


Рис. 8. Серии ВАХ, полученные на изолированном слюдяными прокладками образце TiGaSe_2 в направлении, перпендикулярном слоям, в температурном диапазоне 80–210 К. Прикладываемое к образцу электрическое напряжение в диапазоне -100 – $+100$ В меняется с шагом 1 В за 1 с. Темные кружки — 0 – $+100$ В, светлые кружки — $+100$ – 0 В, темные треугольники — 0 – -100 В, светлые квадраты — -100 – 0 В.

4. Обсуждение полученных результатов

4.1. Механизм токопереноса перпендикулярно слоям в TiGaSe_2 . Полученные в ходе наших исследований экспериментальные факты можно суммировать следующим образом.

1) Токоперенос в направлении, перпендикулярном слоям образца TiGaSe_2 , в температурном интервале ~ 120 – ~ 205 К отличается уникальным сочетанием вкладов от равновесной составляющей проводимости (подвижных носителей зонного типа) и неравновесных процессов, связанных с формированием и изменением поляризованного состояния. Чем выше скорость температурного сканирования образца или чем меньше величина приложенного к образцу внешнего электрического поля, тем сильнее проявляется вклад объемно-зарядовой поляризации в суммарную электрическую проводимость кристалла. По-видимому, баланс указанных вкладов в кинетику электропереноса заряда в образцах TiGaSe_2 , выбранных из разных технологических партий, весьма деликатен; как следствие, вместо ожидаемого „древесного“ поведения на практике наблюдаются необычайно широкое разнообразие форм кривой температурной зависимости электросопротивления [17,18] и ее высокая чувствительность к скорости изменения температуры и величине внешнего электрического поля.

2) Другой результат, полученный в настоящей работе и достаточно редко наблюдающийся среди известных полупроводниковых соединений [19], связан с регистрацией в TiGaSe_2 токовых осцилляций, возникающих, по-видимому, из-за электрической неустойчивости, имеющей место в электронной подсистеме кристалла в температурной области ~ 140 – ~ 205 К и обусловленной ОДС. Методом блокирующего электрода получено прямое экспериментальное доказательство того, что указанные осцилляции не связаны с инжекцией носителей через контакты, а обусловлены объемными свойствами кристалла.

Детальный количественный анализ обнаруженных нами неустойчивостей (колебаний тока на ВАХ) в далекой от точек ФП параэлектрической области температур $\sim 140 < T < \sim 205$ К в настоящее время провести затруднительно. Насколько мы можем судить, наши результаты являются первым экспериментальным наблюдением эффекта такого рода в TiGaSe_2 .

4.2. Аномалии коэффициента теплового расширения и упругих свойств TiGaSe_2 . В кристаллах тройных соединений TiGaSe_2 в широком интервале температур, включающем и точки структурных ФП, были исследованы температурные зависимости коэффициентов теплового расширения как в перпендикулярном (α_{\perp}), так и в параллельном плоскости слоя (α_{\parallel}) направлении [2]. На рис. 9 представлены соответствующие кривые $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$. Как видно, обе кривые

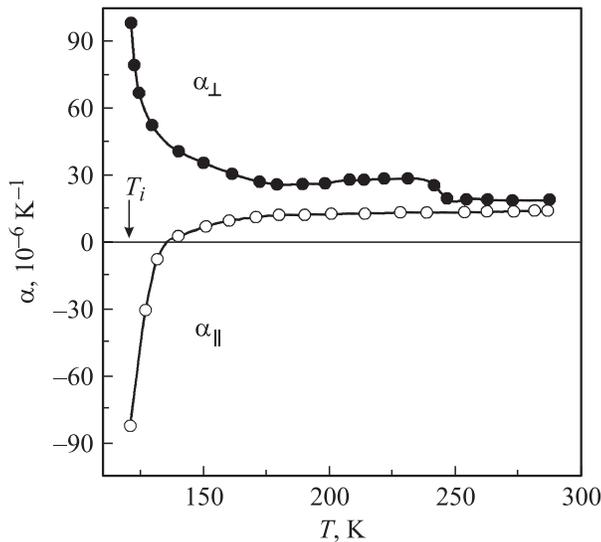


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения в направлениях, перпендикулярном (α_{\perp}) и параллельном плоскости слоя (α_{\parallel}) TI GaSe₂ (по данным [2,5]).

имеют ярко выраженные особенности в температурном интервале ~ 120 – ~ 180 К. Начиная с ~ 180 К вплоть до ~ 140 К $\alpha_{\perp}(T)$ аномально растет с понижением температуры, а ниже ~ 140 К претерпевает значительные изменения, причем максимальное значение $\alpha_{\perp}(T)$ достигается в точке ФП в INC-фазу при $T_i \sim 120$ К. Из рис. 9 также видно, что и зависимость $\alpha_{\parallel}(T)$ аномально изменяется в интервале температур ~ 120 – ~ 180 К: начиная с ~ 180 К $\alpha_{\parallel}(T)$ уменьшается с понижением температуры, а ниже ~ 140 К $\alpha_{\parallel}(T) < 0$. Пиковое значение кривой $\alpha_{\parallel}(T)$ приходится на точку ФП в INC-фазу. Измеренная в работе [5] температурная зависимость эффективного модуля Юнга также претерпевает значительные изменения в интервале температур ~ 140 – ~ 220 К.

Описанный выше нетривиальный характер температурной зависимости коэффициентов теплового расширения α_{\perp} и α_{\parallel} TI GaSe₂ всегда объяснялся тем, что в структуре кристалла существует последовательность структурных ФП. Но при этом многие вопросы оставались без ответа. Например, почему аномальное поведение $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ начинается в далекой от точек структурных ФП параэлектрической фазе или почему вопреки выводам общепринятых феноменологических теорий [20,21] пиковые значения $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ исследуемого вещества совпадают с точкой ФП в INC-фазу, хотя указанные аномалии должны иметь место вблизи T_c . Наконец, в свете приведенных выше новых экспериментальных результатов возникает главный вопрос: какова взаимосвязь электрических неустойчивостей, наблюдаемых в области температур ~ 140 – ~ 205 К, с описанными особенностями теплового расширения?

Попытаемся объяснить аномальное поведение $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ в области температур ~ 120 – ~ 220 К на основе другой модели. Будем основываться на квази-

гармонической модели теплового расширения кристалла гексагональной симметрии (структура TI GaSe₂ с хорошим приближением может быть рассмотрена как квазигексагональная, поскольку физические свойства TI GaSe₂ не обнаруживают анизотропии в плоскости слоя [4,5]). Кроме того, будем предполагать слабую анизотропию фононного спектра и считать $\gamma_{\perp} \approx \gamma_{\parallel}$ (γ — параметры Грюнайзена), что вполне допустимо с точки зрения имеющихся данных о фононных спектрах этих соединений [22,23]. В этом случае формулы для расчетов α_{\perp} и α_{\parallel} [24] сильно упростятся и будут иметь вид

$$\alpha_{\perp} \approx \frac{C}{V} \gamma \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2},$$

$$\alpha_{\parallel} \approx \frac{C}{V} \gamma \frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}.$$

Здесь C — теплоемкость, V — молярный объем, C_{ik} — упругие константы. Очевидно, что аномалии теплового расширения, приведенные на рис. 9, не могут быть обусловлены особым поведением теплоемкости или γ . Остается полагать, что за особое поведение $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ при температурах ~ 120 – ~ 220 К ответственны температурные зависимости упругих модулей TI GaSe₂. Совместный анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании температурных зависимостей упругих постоянных C_{11} , C_{12} , C_{33} и эффективного модуля Юнга [4,5] TI GaSe₂, позволил авторам настоящей работы сделать вывод о необычайно сильной температурной зависимости модуля упругости C_{13} в температурном интервале ~ 120 – ~ 220 К, причем в поведении константы $C_{13}(T)$ должен наблюдаться достаточно сильный рост с понижением температуры, начиная с ~ 220 К вплоть до ~ 140 К. На рис. 10 (с учетом данных [4,5]) приведены зависимости упругих податливостей

$$S_{zz} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2},$$

$$S_{xx} = \frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}$$

от величины модуля упругости C_{13} . Как видно из этого рисунка, поведение упругих податливостей S_{xx} и S_{zz} с ростом упругой постоянной C_{13} с поразительной точностью соответствует аномальному температурному поведению кривых $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ в области ~ 120 – ~ 220 К.

Как известно [25], механическая стабильность кристаллической решетки, означающая ее устойчивость по отношению к малым однородным деформациям, определяется из обобщенного критерия стабильности Борна. Согласно этому критерию, при данной температуре все детерминанты главных миноров матрицы C_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) изотермических модулей упругости кристалла в обозначениях Фогта должны быть положительно определены. Борновский критерий механической стабильности для гексагонального кристалла включает следующие условия: $C_{44} > 0$; $C_{11} > |C_{12}|$; $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$; $C_{66} > 0$. Оценки, вы-

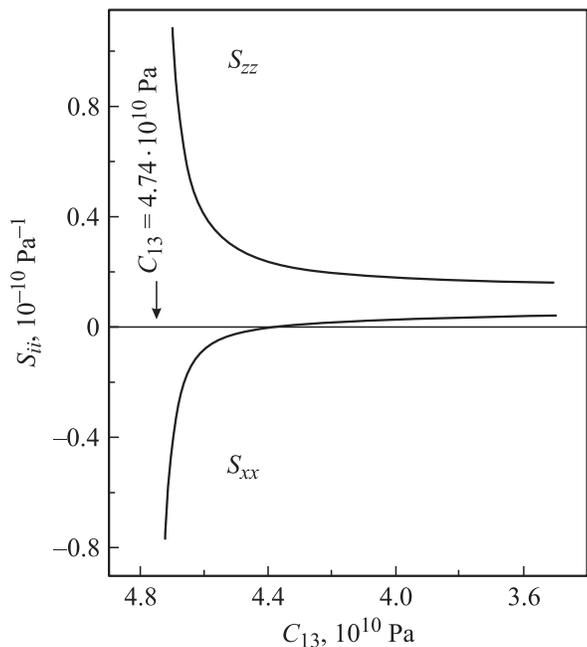


Рис. 10. Зависимости упругих податливостей S_{xx} и S_{zz} от величины модуля упругости C_{13} . Стрелка соответствует численному значению $C_{13} = 4.74 \cdot 10^{10}$ Па, определяющему границу механической стабильности слоистого кристалла TlGaSe_2 .

полненные с привлечением экспериментальных данных [4,5], показывают, что условие стабильности $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ нарушается при значении модуля упругости $C_{13} = 4.744 \cdot 10^{10}$ Па; следовательно, это значение C_{13} (показано на рис. 10 стрелкой) определяет границу механической стабильности слоистого кристалла TlGaSe_2 . Таким образом, именно рост упругой константы C_{13} (а не ФП в INC-фазу при $T_i \sim 120$ К) с понижением температуры обуславливает аномальное температурное поведение кривых $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ в далекой от точек структурных ФП параэлектрической фазе.

Принимая во внимание тот факт, что температурный интервал, в котором наблюдаются особенности в поведении коэффициентов теплового расширения слоистого кристалла TlGaSe_2 , совпадает с интервалом возникновения электрической неустойчивости в этом соединении, а также учитывая отсутствие в этой области температур каких-либо макроскопических структурных изменений, можно заключить, что общей особенностью необычных транспортных, тепловых, упругих, спектроскопических, оптических и других физических свойств TlGaSe_2 в диапазоне температур $\sim 140 < T \sim 205$ К является неустойчивость в электронной подсистеме исследуемого кристалла.

Таким образом, можно утверждать, что формирование и динамика электрических доменов, возникающих в силу электрической неустойчивости в электронной подсистеме кристалла TlGaSe_2 в диапазоне температур $\sim 140 < T < \sim 205$ К, и приводят к аномалиям в поведении $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$, описанным выше.

Список литературы

- [1] D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 3699 (1990).
- [2] N.A. Abdullayev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, 983 (2005).
- [3] О.Б. Плющ, А.У. Шелег. *Кристаллография* **44**, 873 (1999).
- [4] Ю.В. Илизавский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. *ФТТ* **33**, 104 (1991).
- [5] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев. *ФТТ* **33**, 1797 (1991).
- [6] С.Г. Абдуллаева, Н.Т. Мамедов, Ш.С. Мамедов, Ф.А. Мустафаев. *Неорганические материалы* **25**, 35 (1989).
- [7] С.Г. Абдуллаева, Н.Т. Мамедов, Ш.С. Мамедов, Ф.А. Мустафаев. *ФТТ* **29**, 3147 (1987).
- [8] N. Yamamoto, N. Mamedov, T. Shinohara. *J. Cryst. Growth* **237**, 2023 (2002).
- [9] К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.-Г.Ю. Сеидов. *ФНТ* **26**, 76 (2000).
- [10] V.P. Aliyev, S.S. Babayev, T.G. Mammadov, M.-N.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *Solid State Commun.* **128**, 25 (2003).
- [11] М.-Г.Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, Р. Хамоев. *ФТТ* **48**, 1270 (2006).
- [12] Н.И. Агладзе, Б.П. Антанюк, В.М. Бурлаков, Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин. *ФТТ* **23**, 3289 (1981).
- [13] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, А.М. Прохоров, Р.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 517 (1983).
- [14] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, Р.М. Сардарлы. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 293 (1984).
- [15] Ю.В. Копасев, В.В. Тугушев. *Письма в ЖЭТФ* **41**, 320 (1985).
- [16] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. М. (1973). 413 с.
- [17] V.A. Aliev, E.F. Bagirzade, N.Z. Gasanov, G.D. Guseinov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **102**, K 109 (1987).
- [18] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. *ФТТ* **40**, 48 (1998).
- [19] A. Neumann. *Appl. Phys. Rev.* **90**, 1 (2001).
- [20] *Incommensurate phase in dielectrics. 1. Fundamentals* / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1986).
- [21] H.Z. Cummins. *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990).
- [22] K.R. Allakhverdiev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov, N.Z. Gasanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 1291 (2003).
- [23] Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. *ФТТ* **45**, 2141 (2003).
- [24] N.A. Abdullaev, K.R. Allakhverdiev, G.L. Belinkii, T.G. Mamedov, R.A. Suleymanov, Y.N. Sharifov. *Solid. State Commun.* **53**, 601 (1985).
- [25] M. Born, K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford (1964). 489 p.