

УДК 536.63/65

© 1990

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ОБРАЗЦА
НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В TlGaSe_2

В. М. Бурлаков, М. М. Майор, В. М. Ризак

Проведены измерения теплоемкости C_p монокристаллического и порошкообразного образцов TlGaSe_2 , в интервале 80—180 К. Обнаружены аномальные изменения особенностей на кривой $C_p(T)$, связанных с фазовыми переходами, в порошке по сравнению с монокристаллом. Эти изменения связываются с влиянием электрических полей поверхностных зарядов, проникающих в глубь образца на расстояние радиуса дебаевского экранирования и смещающих температуры фазовых переходов.

1. При изучении фазовых переходов (ФП) в слоистом кристалле TlGaSe_2 по длинноволновым спектрам отражения было замечено, что температура возгорания T_0 запрещенных в высокотемпературной фазе фононных полос зависит от ориентации и свойств отражающей поверхности и превышает температуру $T_c \approx 110$ К ФП в объеме [1]. Дальнейшие исследования кристаллов различными методами показали, что ФП, при котором наблюдается возгорание новых фононных полос, является переходом в сегнетоэлектрическую фазу, а в интервале температур $T_c < T < T_i = 120$ К существует промежуточная, возможно несоразмерная, фаза [2, 3]. В [2] установлено, что направление спонтанной поляризации P_s лежит в плоскости слоя. Заметим, что наибольшее значение T_0 в [1] отмечалось для поверхности, перпендикулярной слоям, т. е. перпендикулярной P_s .

Факт превышения T_0 над T_c объясняется в [4] стабилизирующим влиянием поверхности на низкотемпературную фазу. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты можно рассматривать как доказательство такой интерпретации.

2. Измерения теплоемкости в интервале температур 90—180 К проведены методом адиабатического калориметра с помощью установки УНТО.

Спектры отражения записывались при помощи классического спектрометра ДВИКС [5] и обрабатывались по методике [6] с целью определения $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$.

О параметре порядка сегнетоэлектрического ФП можно было судить по интегральной интенсивности $I(T)$ полосы $\omega = 248 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\epsilon''(\omega)$, возгорающей при $T < T_c$. $I(T)$ рассчитывалась с помощью разложения спектра на составляющие контуры [7].

3. На рис. 1 представлены кривые теплоемкости C_p монокристаллического образца (1) и порошка (2) TlGaSe_2 , полученного размалыванием этого монокристалла до частиц размерами 1—3 мкм. В монокристалле при температурах $T_i = 119$ и $T_c = 109.5$ К четко проявляются две аномалии. Низкотемпературная аномалия в виде острого пика соответствует ФП первого рода из несоразмерной фазы в соразмерную полярную фазу [3, 8].

Высокотемпературная аномалия имеет форму скачка, на основании чего можно судить, что ФП при $T = T_i$ второго рода. Отметим, что имеется значительная затяжка (~ 5 К) аномальной теплоемкости в параэлектрическую фазу.

В отличие от монокристалла кривая теплоемкости порошкообразного образца имеет только один размытый максимум вблизи T_i , на основании

которого можно утверждать, что в порошке сохранился только один ФП. Как видно из характера аномалии, этот переход является переходом второго рода.

Обладает ли порошок сегнетоэлектрическими свойствами, сказать на основании измерений теплоемкости нельзя. На этот вопрос позволяет ответить исследование спектров отражения от идеальной (скол) и дефектной (шлифованный скол) поверхностей монокристалла (рис. 2). На этом рисунке приведены температурные зависимости интегральной интенсивности.

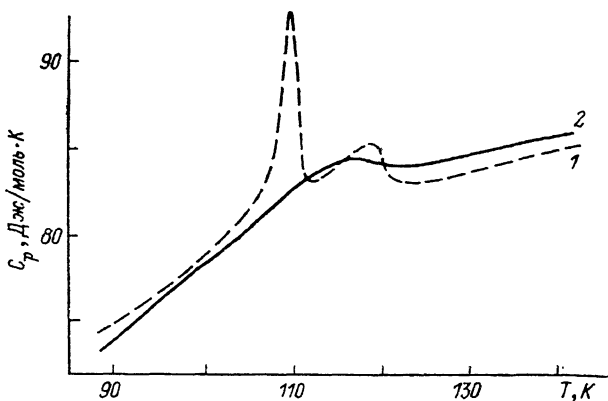
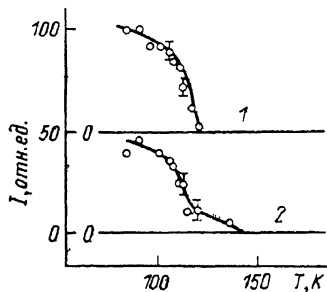


Рис. 1.

$I(T)$ возгорающей в сегнетофазе полосы $\omega=248$ см в спектре $\epsilon''(\omega)$: Из сопоставления кривых видно, что вблизи дефектной поверхности (напомним, что в методе ИК отражения зондируется поверхностный слой толщиной 1—10 мкм) сегнетоэлектрическая фаза существует при более высоких температурах. Таким образом, шероховатость, а значит, и малый размер монокристаллических частиц в порошке способствуют стабилизации сегнетофазы в широком интервале температур (по-видимому, вплоть до 160 К).

Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы $\omega=248$ см⁻¹ в спектре $\epsilon''(\omega)$, полученном из спектра коэффициента отражения от идеальной поверхности скола (1) и поверхности скола, подвергнутой шлифовке алмазным порошком $d \approx 1$ мкм (2).



Обсудим возможные причины столь сильного влияния размеров частиц на ФП в TlGaSe_2 .

Необходимо отметить, что при механическом размалывании массивного образца в порошок возможно образование в объеме микрочастиц большого числа точечных дефектов, влияние которых на сегнетопереход может оказаться аналогичным влиянию примесных атомов калия в несобственном сегнетоэлектрике $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ [9]. При концентрации примесных атомов около 10 % практически исчезает диэлектрическая аномалия, соответствующая переходу в полярную фазу, тогда как аномалия вблизи T_i и величина T_i изменяются незначительно. В обсуждаемом случае с TlGaSe_2 , однако, столь большая концентрация генерированных механической обработкой точечных дефектов представляется маловероятной.

Наиболее вероятной причиной обнаруженных изменений $C_p(T)$ в порошке по сравнению с монокристаллом являются электрические поля поверхностных зарядов, возникающих из-за образования на поверхности из-

быточной плотности электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Такое поле поверхностных зарядов экранируется объемными носителями и проникает в глубь образца на расстояние порядка радиуса дебаевского экранирования r_D . Заметим, что $r_D = 1$ мкм при $n \approx 10^{16}$ см⁻³, где n — концентрация свободных носителей в объеме, что близко к случаю TlGaSe_2 .

Действие электрического поля на сегнетоэлектрик с несоизмерной фазой зависит от того, является ли ФП из исходной фазы в сегнетоэлектрическую собственным или несобственным, а также от рода ФП из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу.

В случае TlGaSe_2 ФП из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу является слабо выраженным переходом первого рода [8]. Относительно вопроса о собственном или несобственном сегнетоэлектрике однозначных экспериментальных свидетельств нет. С одной стороны, обнаружена полярная мягкая мода в параэлектрической фазе [2], которая возгорает в спектре КРС сегнетофазы [10], причем частота мягкой моды по обе стороны T_c имеет корневую зависимость от $T - T_c^*$, где T_c^* близко к температуре перехода из несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическую, в довольно широкой области температур. Статическая диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри—Вейса в полном соответствии с температурной зависимостью частоты мягкой моды [8]. Все это указывает на то, что ФП из исходной фазы в сегнетоэлектрическую был бы собственным. С другой стороны, довольно малая величина спонтанной поляризации $^1 P_s$ и наблюдаемое по упругому рассеянию нейтронов учетверение периода элементарной трансляции вдоль c [3] нехарактерны для собственного сегнетоэлектрического ФП.

Обнаруженное в эксперименте с порошком (рис. 1, кривая 2) исчезновение аномалии на кривой $C_p \sim T$, соответствующей ФП из несоизмерной в соразмерную полярную фазу, может оказаться следствием «схлопывания» несоизмерной фазы несобственного сегнетоэлектрика в достаточно сильном электрическом поле [11, 12]. Однако для окончательного вывода о характере ФП из исходной фазы в сегнетоэлектрическую необходимы дополнительные данные о влиянии электрического поля на ФП в TlGaSe_2 , получение которых не является задачей настоящей работы.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Состояние и свойства поверхности действительно ответственны за аномальную температурную зависимость интегральной интенсивности фоновой полосы $\omega = 248$ см⁻¹, возгорающей в полярной фазе TlGaSe_2 , что подтверждает интерпретацию, предложенную в [1].

2. Наиболее вероятным механизмом влияния поверхности являются электрические поля поверхностных зарядов, реализующие в приповерхностных областях кристалла случай ФП из исходной фазы в сегнетоэлектрическую во внешнем электрическом поле.

Авторы выражают признательность А. П. Леванюку и Б. Р. Гаджиеву за полезное обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Агладзе Н. И., Антошок Б. П., Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 12. С. 3289—3296.
- [2] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 7. С. 293—295.
- [3] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. // Препринт ЛФТИ. 1984. № 886.
- [4] Agladze N. I., Burlakov V. M., Vinogradov E. A., Zhizhin G. N. // Ferroelectrics. 1984. V. 64. N 12. P. 77—79.

¹ Величину P_s для TlGaSe_2 измерить не удалось из-за больших диэлектрических потерь. В TlInS_2 , изоструктурном TlGaSe_2 , величина спонтанной поляризации составляет 0.1 мкКл/см² [8].

- [5] Афанасьева Н. И., Багданский Н. И., Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Жижин Г. Н. // Спектроскопия молекул и кристаллов. Ч. 2. Киев: Наукова думка, 1980. С. 288—296.
- [6] Бурлаков В. М., Рзаев Д. А., Пырков В. Н. // Препринт ПСАН. Троицк, Моск. обл., 1985. № 6.
- [7] Бурлаков В. М., Митько А. Г., Рябов А. П. // Препринт ИСАН. Троицк, Моск. обл., 1988. № 15.
- [8] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1271—1276.
- [9] Hamano K., Ema K., Hiritsu S. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 36. N 7. P. 343—349.
- [10] Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Яхьеев М. Р., Рябов А. П., Мельник Н. Н., Умаров Б. С., Аникьев А. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2847—2851.
- [11] Hornreich R. M., Luban M., Shtrickman S. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 35. N 25. P. 1678—1681.
- [12] Michelson A. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39. N 8. P. 464—467.

Институт спектроскопии АН СССР
Троицк
Московская обл.

Поступило в редакцию
22 мая 1989 г.
В окончательной редакции
9 ноября 1989 г.