

Нетрадиционные эффекты термической памяти несоизмеримой фазы в сегнетоэлектриках-полупроводниках TlInS_2

© М.-Н.Ю. Сейидов^{*,***}, Р.А. Сулейманов^{*,***}, Ф. Салехли^{**}, С.С. Бабаев^{***},
Т.Г. Мамедов^{***}, А.И. Наджафов^{***}, Г.М. Шарифов^{***}

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

** Istanbul Technical University,

Maslak, Istanbul, Turkey

*** Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: smirhasan@gyte.edu.tr

(Поступила в Редакцию 28 января 2008 г.

В окончательной редакции 23 июня 2008 г.)

Проанализированы экспериментальные данные, касающиеся эффектов термической памяти несоизмеримой фазы как в легированных слоистых кристаллах TlInS_2 , выбранных из разных технологических партий, так и в $\text{TlInS}_2:\text{La}$. Обнаружены различные типы нетрадиционного проявления эффекта термической памяти. Показано, что обнаруженные эффекты связаны с памятью кристалла, в основе которой лежит механизм закрепления солитонной сверхструктуры волной плотности дефектов в присутствии внутреннего поля термоэлектрита.

PACS: 61.72.S-, 61.44.Fw, 64.70.Rh, 66.30.Lw, 77.80.Bh

1. Введение

Огромный интерес, проявляемый в настоящее время к исследованию слоистого кристалла TlInS_2 , обусловлен необычной взаимосвязью его полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств, микроскопическая природа которой до сих пор окончательно не выяснена и является предметом многочисленных публикаций (см., например, [1]). Кристаллы TlInS_2 излучены довольно подробно различными физическими методами [2–8]. На основе многолетних экспериментальных исследований однозначно показано, что с понижением температуры при атмосферном давлении стабильная моноклинная кристаллическая модификация C_{2h}^6 TlInS_2 трансформируется при $T_i = 216$ К в несоизмеримую (INC), а при $T_c = 201$ К в соизмеримую (C) сегнетоэлектрическую фазу вследствие последовательности обратимых структур ФП. При этом взаимосогласованным изменениям в окрестности указанных температурных точек подвергается весь комплекс физических свойств кристалла, таких как диэлектрическая проницаемость (ϵ), тепловое расширение, теплоемкость, скорости звука, упругие постоянные и т.д. INC-фаза в TlInS_2 индуцирована конденсацией мягкой моды в точке $\mathbf{k}_i = (\delta; \delta; 0.25)$ (где $\delta = 0.012$ — параметр несоизмеримости [5]) границы зоны Бриллюэна. При $T = T_c$ (T_c — температура Кюри) параметр δ скачком обращается в нуль, так что сегнетоэлектрические свойства низкотемпературной C-фазы связаны с „запиранием“ волнового вектора модуляции при рациональном значении $\mathbf{k}_i = (0; 0; 0.25)$ с неопределенной до настоящего времени пространственной группой симметрии C-фазы.

При исследовании диэлектрических свойств некоторых образцов TlInS_2 , выбранных из разных техноло-

гических партий, помимо ярко выраженных аномалий на кривой $\epsilon(T)$ вблизи T_i и T_c в температурной области устойчивости INC-фазы было зарегистрировано наличие еще одной, двух и даже трех дополнительных аномалий [2]. Как правило, считается, что наиболее вероятной причиной возникновения указанных аномалий являются собственные или фоновые дефекты, неизбежно присутствующие в структуре TlInS_2 из-за особенностей технологии выращивания кристаллов [2]. Кроме того, при экспериментальном исследовании образцов TlInS_2 , легированных электрически активными примесями La, было обнаружено заметное влияние внешнего электрического поля, под действием которого осуществлялось предварительное охлаждение образца, и освещения на $\epsilon(T)$ кристалла в области стабильности INC-фазы [9]. Перечисленные экспериментальные факты однозначно указывают на существенность вклада примесной подсистемы кристалла в диэлектрические свойства TlInS_2 в указанном выше температурном интервале.

Известно, что вклад структурных дефектов и примесей особенно сильно проявляется для кристаллических систем, претерпевающих структурные ФП в INC-фазу [10,11]. Исследование взаимодействия дефектов с INC-сверхструктурой относится к самостоятельной, интенсивно развивающейся области физики аперiodических систем [12,13]. Указанная тематика включает в себя несколько явлений, обозначенных в литературе общим термином — эффекты предыстории. К ним относятся аномальный термальный гистерезис, т.е. зависимость физических свойств кристалла от направления изменения температуры, включая циклирование температуры в пределах INC-фазы, и изотермическая память, заключающаяся в появлении своеобразных аномалий на физических характеристиках образца после его дли-

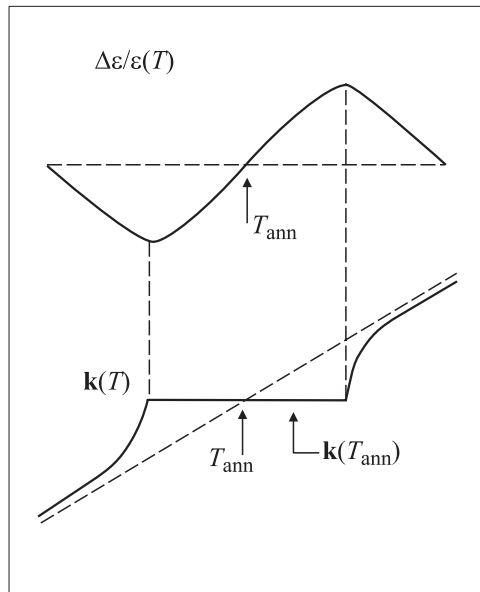


Рис. 1. Температурное поведение $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ в окрестности T_{ann} и температурная зависимость волнового вектора INC-сверхструктуры до ($\mathbf{k}(T)$) и после ($\mathbf{k}(T_{\text{ann}})$) многочасовой выдержки образца при T_{ann} .

тельной выдержки при постоянной температуре внутри INC-фазы [12–17]. Указанные эффекты встречаются только в INC-модулированных кристаллах и характеризуют INC-фазу как неэргодическую систему. Эти эффекты обусловлены особым фазовым состоянием материала в INC-фазе: сосуществованием областей полярной фазы, разделенных участками неполярной фазы (фазовых солитонов), которые могут быть легко запинингованы примесями или структурными дефектами [18,19]. Поскольку структура слоистых кристаллов особенно податлива к различного рода искажениям кристаллической решетки, исследование эффектов термической памяти (ЭТП) в слоистых сегнетоэлектриках-полупроводниках TlInS_2 (как выбранных из разных технологических партий, так и с добавками электрически активных дефектов) представляет самостоятельный научный интерес.

Уместно напомнить, что экспериментально ЭТП на кривой температурной зависимости относительного изменения диэлектрической постоянной ($\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{ann}}(T) - \varepsilon(T)$), построенной на основе данных измерения $\varepsilon(T)$ до и после ($\varepsilon_{\text{ann}}(T)$) многочасовой изотермической выдержки (отжига) образца при постоянной температуре (T_{ann}) в области несоизмеримой фазы, проявляется в виде своеобразной аномалии, профиль которой имеет форму перегиба со взаимно противоположным направлением выпуклости (рис. 1) [14–17]. В точке T_{ann} $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ проходит через нуль, так что INC-фаза в температурной окрестности (составляющей обычно $\sim 2\text{--}3\text{ K}$) T_{ann} условно разделена на два участка: низкотемпературную с отрицательной выпуклостью ($\Delta\varepsilon/\varepsilon < 0$) и высокотемпературную с положительной выпуклостью ($\Delta\varepsilon/\varepsilon > 0$) (рис. 1). Физическая причина

перегиба профиля $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ связана со взаимодействием волны INC-модуляции (с волновым вектором $\mathbf{k}(T)$) с волной плотности подвижных дефектов (с волновым вектором $\mathbf{k}(T_{\text{ann}})$), возникающей в результате длительной стабилизации температуры образца при T_{ann} [14–17]. В процессе повторных измерений (при достаточно быстром изменении температуры) дефекты не успевают релаксировать в поле изменяющейся модулированной структуры, и волна INC-модуляции „натыкается“ на волну плотности дефектов (DDW) с „замороженным“ волновым вектором $\mathbf{k}(T_{\text{ann}})$. Указанное обстоятельство обуславливает появление своего рода „запрещенной зоны“ для $\mathbf{k}(T)$ в близкой окрестности T_{ann} (рис. 1), ответственной за аномалию $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ [14–17].

Настоящая работа является прямым продолжением и развитием идей, заложенных в наших предыдущих публикациях [1,20–23], посвященных рассмотрению вопроса о специфике ЭТП в слоистых кристаллах TlInS_2 и TlGaSe_2 . В работе впервые показано, что если, с одной стороны, ЭТП в TlInS_2 может быть качественно понят в рамках традиционной модели DDW [14–17], то с другой — специфика ЭТП в исследуемом кристалле подтверждает принципиальную ограниченность модели DDW, не учитывающей электрон-фононного взаимодействия примесной подсистемы сегнетоэлектрика-полупроводника с кристаллической решеткой. Уместно указать, что, хотя ранее проблема учета вклада примесной подсистемы сегнетоэлектрика-полупроводника в ЭТП неоднократно рассматривалась авторами [24,25] в рамках различных модельных представлений, достичь полноценного уровня понимания роли электронной подсистемы в ЭТП INC-фазы так и не удалось.

2. Приготовление образцов и методика измерений

Для исследований использовались специально подобранные высокоомные образцы TlInS_2 , выбранные из разных технологических партий, приготовленные из выращенных модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллических слитков. Технология подготовки образцов к измерениям и методика исследования ЭТП, основанная на регистрации кривой $\varepsilon(T)$, была аналогична описанной в наших предыдущих публикациях [1,20–23]. Отметим также, что исследование ЭТП в TlInS_2 , легированном примесями La ($\text{TlInS}_2 + 0.37\text{ at.\% La}$), было осуществлено на том же самом образце, что и в [9].

В экспериментах по SHG (second harmonic generation) источником света основной частоты служил YAG:Nd^{3+} -лазер (длина волны $1.064\ \mu\text{m}$) с длительностью импульса 35 ps, со средней энергией в импульсе $\sim 1\text{ mJ}$ и с частотой следования 10 Hz. Интенсивность излучения накачки на поверхности образца составляла $\sim 10\text{ GW/cm}^2$. Получаемое на выходе из образца излучение второй гармоники собиралось оптической системой, фокусировалось на входную щель монохроматора (при

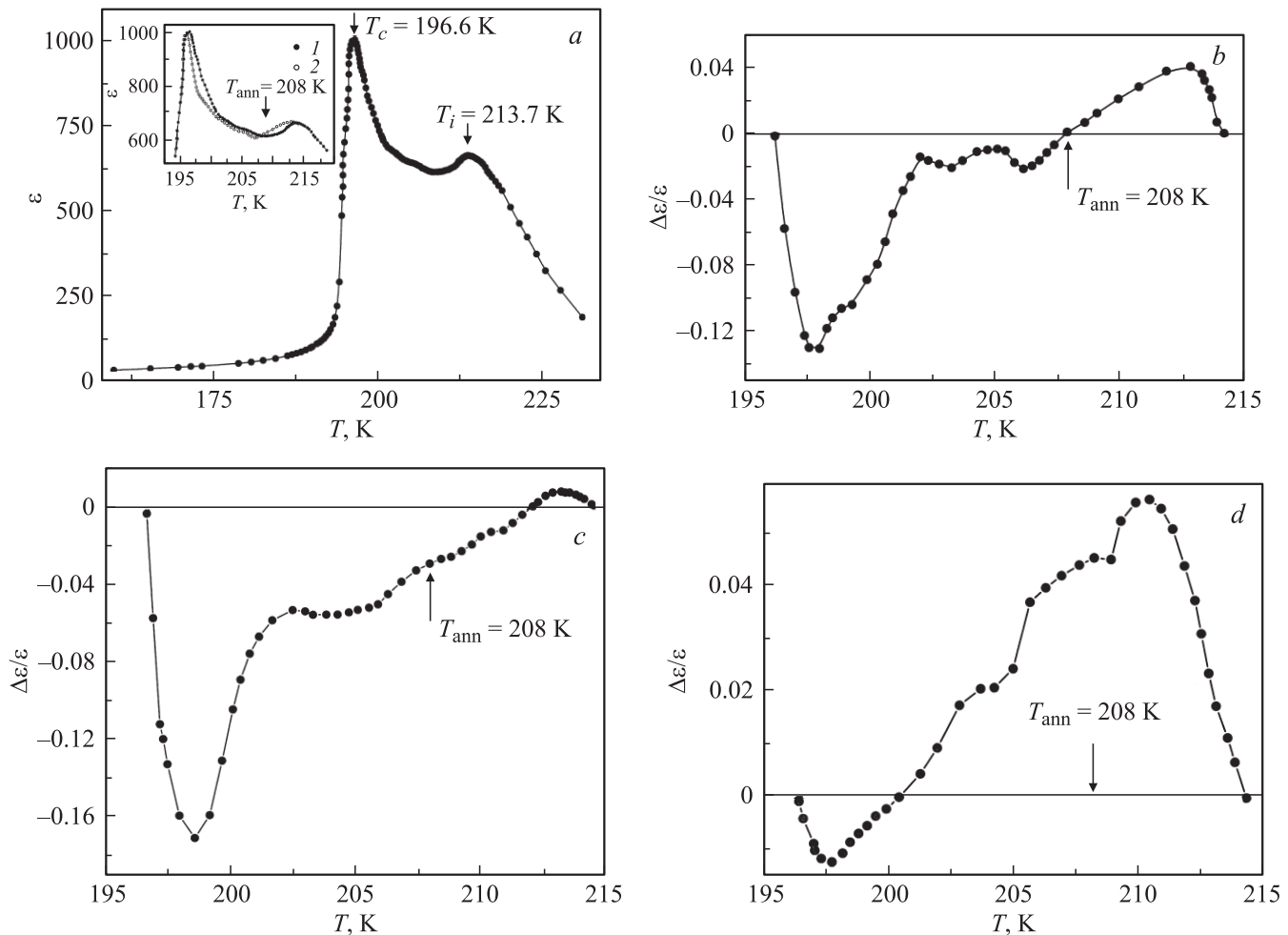


Рис. 2. *a)* Температурная зависимость диэлектрической проницаемости „двухпикового“ TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте 1 кГц. На вставке — температурные зависимости диэлектрической проницаемости данного образца до (1) и после (2) пятичасового отжига кристалла при $T_{\text{ann}} = 208$ К. *b)* Зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ для „двухпикового“ TlInS_2 , построенные на основе данных измерения $\varepsilon(T)$ до и после пятичасовой выдержки образца в темноте при $T_{\text{ann}} = 208$ К. *c)* $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$. Образец отожжен в условиях воздействия на кристалл смещающего электрического поля напряженностью 2 кВ/см. *d)* $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ при воздействии на кристалл светового излучения.

этом осуществлялось спектральное разделение монохроматического сигнала SHG от люминесценции) и далее регистрировалось фотоумножителем. Измерения интенсивности второй гармоники проводились методом сравнения с эталонным кристаллом кварца (в компоненте χ_{22}). Сигнал второй гармоники от образца и от эталона анализировался с помощью boxcar integrator (Stanford Research Systems).

Образец TlInS_2 для SHG-измерений был приготовлен в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Во время измерений образец находился в термостатируемой камере оптического гелиевого криостата проточного типа. Контроль температуры и скорости ее изменения осуществлялся с помощью Lake Shore 340 Temperature Controller. Температура образца измерялась с помощью GaAlAs-диода, при уровне стабилизации температуры не хуже 0.001 К, что позволяло измерять $I(2\omega)$ с точно-

стью $\pm 1\%$. Экспериментальная установка предусматривала возможность исследования SHG при воздействии на кристалл постоянного электрического поля напряженностью 4 кВ/см.

3. Экспериментальные результаты

Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости номинально чистого (специально нелегированного) образца TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте измерительного поля 1 кГц вдоль плоскости слоя (вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости слоя), показана на рис. 2, *a*. Как видно из рис. 2, *a*, кривая $\varepsilon(T)$ для образца TlInS_2 из данной технологической партии характеризуется двумя максимумами, температурные положения которых соответствуют точкам ФП в INC-фазу при $T_i = 213.7$ К и

$T_c = 196.6$ К. Температурное поведение $\varepsilon(T)$, наблюдаемое нами для образца PbInS_2 данного технологического качества, удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными в [1].

Для удобства сопоставления на вставке к рис. 2, а представлены результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости данного образца до и после пятичасового отжига внутри INC-фазы при $T_{\text{ann}} = 208$ К. Видно, что ход кривой $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ заметно отличается от $\varepsilon(T)$ только лишь в области существования INC-фазы: начиная с температурной точки ~ 196.7 К вплоть до температуры отжига образца $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ проходит ниже кривой $\varepsilon(T)$, пересекает ее в точке $T_{\text{ann}} = 208$ К (другими словами, кристалл проявляет память к своей предыстории, т.е. к температуре T_{ann}) и далее, вплоть до T_i , $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ располагается выше температурной зависимости ε неотожженного образца. Важно отметить, что в низкотемпературной C-фазе от 77 К до точки Кюри T_c и в параэлектрической фазе от комнатной температуры до T_i температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε_{ann} и ε практически (с учетом абсолютной погрешности измеряемых величин) не отличались друг от друга (рис. 2, а).

На рис. 2, b приведена зависимость $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ образца PbInS_2 , построенная на основе данных рис. 2, а. Видно, что амплитуда прогиба на низкотемпературном крыле кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ почти в 3 раза больше, чем на высокотемпературном, а также то, что профиль кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ характеризуется заметной асимметрией относительно температуры $T_{\text{ann}} = 208$ К. Кроме того, $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ в температурной области ~ 203 – 205 К характеризуется нетривиальным поведением: в этом температурном интервале на кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ наблюдается участок в виде „плато“, причем относительное изменение диэлектрической постоянной на этом участке составляет ~ 0.8 – $\sim 2\%$. Иными словами, „двухпиковый“ образец PbInS_2 в результате пятичасовой изотермической выдержки при T_{ann} проявляет память к некоторому температурному интервалу, не обозначенному на кривой диэлектрической постоянной, измеренной как до, так и после многочасового отжига образца при $T_{\text{ann}} = 208$ К.

На рис. 2, c приведена зависимость $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ для „двухпикового“ образца PbInS_2 , полученная в условиях воздействия на кристалл поляризующего электрического поля напряженностью 2 кВ/см, приложенного в течение пятичасовой выдержки кристалла при $T_{\text{ann}} = 208$ К. Как видно из этого рисунка, отжиг образца в присутствии смещающего электрического поля сводится к росту амплитуды прогиба на низкотемпературном крыле $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, „стиранию“ высокотемпературного крыла $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ и смещению температурной точки, при которой $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ обращается в нуль примерно на 4 К в сторону более высоких температур по сравнению с T_{ann} . Из анализа экспериментальных данных видно, что „плато“ и в этом случае регистрируется на кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, при этом величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ в области „плато“ составляет $\sim 5\%$.

Рис. 2, d иллюстрирует поведение $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ „двухпикового“ образца PbInS_2 , отожженного в течение 5 ч

при $T_{\text{ann}} = 208$ К в условиях подсветки образца излучением галогеновой лампы мощностью 100 W, прошедшим через желтый фильтр. Из этого рисунка хорошо видно, что действие света совершенно противоположно воздействию электрического поля. ЭТП INC-фазы в присутствии светового излучения сводится к заметному усилению высокотемпературного крыла $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ (относительное изменение диэлектрической постоянной в высокотемпературной части $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ при отжиге в темноте составляет $\sim 4\%$, под действием света $\sim 5.6\%$) и к смещению температурной точки, при которой $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ обращается в нуль на ~ 8 К в сторону более низких температур по сравнению с T_{ann} . При этом световое излучение почти на порядок подавляет амплитуду прогиба на низкотемпературном крыле $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$. Отметим, что эффекты, подобные описанным выше нетрадиционным ЭТП на „двухпиковом“ образце PbInS_2 , наблюдались нами в проведенных ранее исследованиях ЭТП в слоистом кристалле TlGaSe_2 [23]. Укажем также, что контрольными измерениями после длительного отжига образца при различных температурах вне (как ниже T_c , так и выше T_i) температурных границ устойчивости INC-фазы, однозначно установлено, что ЭТП как на „двухпиковом“ PbInS_2 , так и во всех представленных далее образцах PbInS_2 регистрируется только после многочасовой изотермической выдержки образца внутри INC-фазы.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла PbInS_2 , легированного примесью La, измеренная в режиме нагрева образца на частоте 1 kHz вдоль полярной оси кристалла, представлена на рис. 3, a (более подробно диэлектрические свойства $\text{PbInS}_2:\text{La}$ исследованы в [9]). Как видно из рис. 3, a, кривая $\varepsilon(T)$ $\text{PbInS}_2:\text{La}$ характеризуется наличием ярко выраженных аномалий в виде максимумов, положения которых на температурной шкале соответствуют точкам ФП при $T_i = 215.5$ К и $T_c = 200.8$ К. Кроме того, на кривой $\varepsilon(T)$ $\text{PbInS}_2:\text{La}$ наблюдается небольшая аномалия при температуре 204.2 К, природа которой, как показано в [9], связана с примесной подсистемой кристалла.

При исследовании ЭТП в образце $\text{PbInS}_2:\text{La}$ нами обнаружен еще один тип нетрадиционного поведения $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, которое демонстрируется кривыми, представленными на рис. 3, b. Указанные кривые получены на основе данных измерений $\varepsilon(T)$ и $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$, выполненных в режиме нагрева со скоростью 1.7 К/мин до и после пятичасовой термостабилизации образца при различных температурах внутри INC-фазы (при $T_{\text{ann}} = 202.8$ К — кривая 1, при $T_{\text{ann}} = 206.2$ К — кривая 2, при $T_{\text{ann}} = 210$ К — кривая 3 и при $T_{\text{ann}} = 213$ К — кривая 4). Из этого рисунка хорошо видно, что ЭТП в $\text{PbInS}_2:\text{La}$ регистрируется вне зависимости от выбора температурной точки, при которой осуществлялась многочасовая изотермическая обработка образца внутри интервала INC-фазы, только в температурной области ~ 202 – ~ 206 К, причем максимальные по величине прогибы на низкотемпературном и высокотемпературном крыльях $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ наблюдаются лишь при изотермической выдержке образца в точке $T_{\text{ann}} = 206.2$ К (для

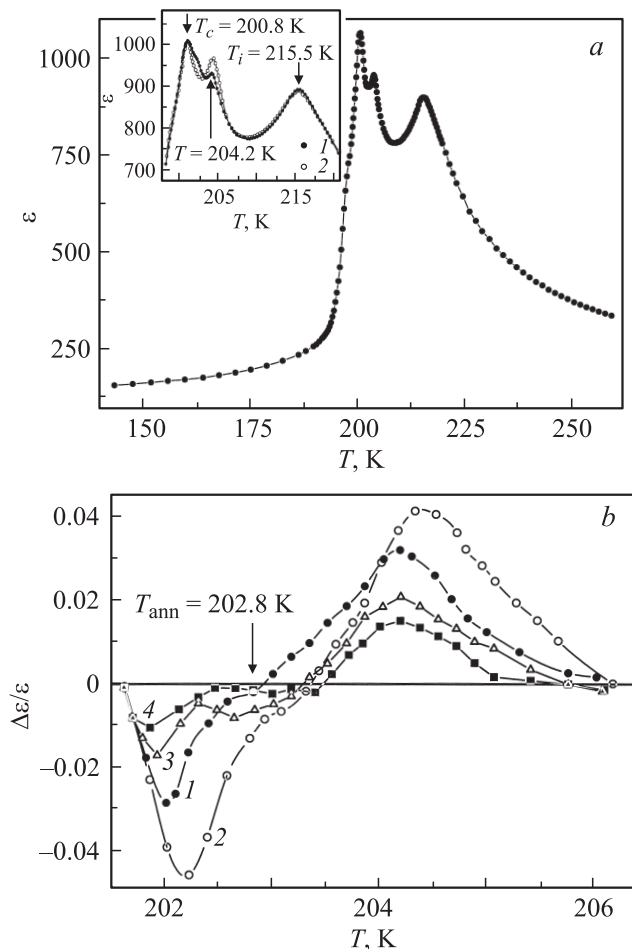


Рис. 3. *a)* Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{TlInS}_2:\text{La}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz. На вставке — зависимости $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ до (1) и после (2) пятичасового отжига кристалла при $T_{\text{ann}} = 206.2$ K. *b)* Зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ для $\text{TlInS}_2:\text{La}$, построенные на основе данных измерения $\varepsilon(T)$ до и после пятичасовой изотермической выдержки образца при различных температурах. T , K: 1 — 202.8, 2 — 206.2, 3 — 210, 4 — 213.

большой наглядности на вставке к рис. 3, *a* показаны кривые $\varepsilon(T)$ и $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$, измеренные до и после пятичасовой выдержки образца при температуре термостабилизации 206.2 K). Видно, что длительный отжиг образца при $T_{\text{ann}} = 206.2$ K сопровождается заметным ростом амплитуды максимума, регистрируемого при 204.2 K. Во всех остальных моментах выявленные основные особенности поведения кривой $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ качественно соответствует ранее указанным в отношении „двухпикового“ образца TlInS_2 . Кроме того, пятичасовой изотермической отжиг образца при температурах, выбранных ближе к высокотемпературной границе INC-фазы, сопровождается существенным уменьшением амплитуды „крыльев“ на кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ (кривые 3 и 4 на рис. 3, *b*). Измерения показали, что кристалл четко запоминает факт своего длительного пребывания в точке T_{ann} только в случае длительной изотермической выдержки образца

202.8 K. Во всех остальных случаях кривая $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ проходит через нуль при практически одной и той же температуре ~ 203.3 K, т.е. кристалл проявляет память к некой температурной точке ~ 203.3 K, хотя многочасовая изотермическая выдержка образца осуществлялась при совершенно других температурных точках внутри интервала INC-фазы. В то же время все кривые $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, представленные на рис. 5, характеризуются небольшой асимметрией относительно точки $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0$.

В следующем разделе мы попытаемся выяснить, каково происхождение указанных выше „мистических“ температур ~ 203 и ~ 206 K и почему они проявляются в исследованиях ЭТП.

Рис. 4, *a* демонстрирует $\varepsilon(T)$ еще одной разновидности нелегированного образца TlInS_2 , измеренного в режиме нагрева на частоте измерительного поля 1 kHz. Как видно из рис. 4, *a*, $\varepsilon(T)$ нелегированного образца TlInS_2 этого технологического качества несколько

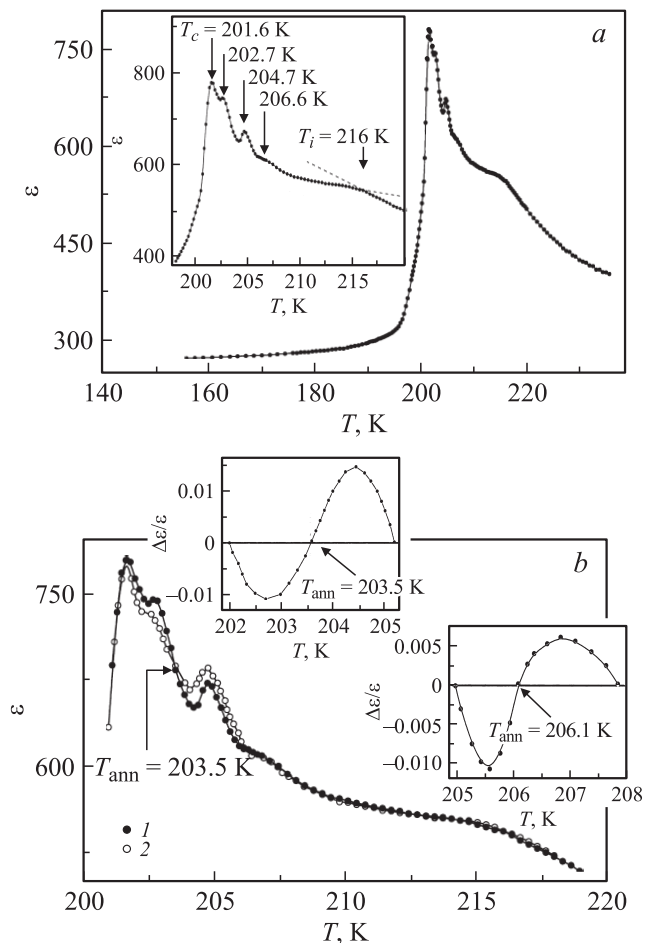


Рис. 4. *a)* Зависимость $\varepsilon(T)$ для TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz. На вставке — аномальное поведение $\varepsilon(T)$ данного образца в области температур $\sim 198 - \sim 220$ K. *b)* Зависимости $\varepsilon(T)$ TlInS_2 до (1) и после (2) пятичасового отжига кристалла при $T_{\text{ann}} = 203.5$ K. На вставках — зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ данного образца, построенные на основе данных измерения $\varepsilon(T)$ до и после пятичасовой изотермической выдержки образца при 203.5 и 206.1 K.

отличается от ранее приведенных прежде всего наличием слабовыраженных аномалий на кривой $\varepsilon(T)$ внутри интервала несоизмеримости: в виде небольших дополнительных максимумов при 202.7 и 204.7 К и „ступенькообразным“ поведением в окрестности 206.6 К (см. вставку к рис. 4, *a*). Обращает на себя внимание и то, что аномалия на зависимости $\varepsilon(T)$, соответствующая точке ФП в INC-фазу для данного образца TlInS_2 , имеет вид изгиба, а значение ε в области максимума при $T_c = 201.6$ К значительно ниже (~ 780), чем на кривых диэлектрической проницаемости, приведенных на рис. 2, *a* и 3, *a*. По всей видимости, на форму кривой $\varepsilon(T)$ нелегированных образцов TlInS_2 оказывают влияние многие факторы, например дефекты, индуцированные отклонением их состава от стехиометрии. Заметим, что температурное поведение ε , наблюдаемое нами на образце TlInS_2 данного технологического качества, удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными в [2].

Результаты экспериментального исследования ЭТП INC-фазы на образце TlInS_2 указанного выше типа представлены на рис. 4, *b*. На вставках к рис. 4, *b* показаны зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, полученные в результате пятичасовой термостабилизации образца при 203.5 и 206.1 К. Из этого рисунка хорошо видно, что закономерности, обнаруживаемые на экспериментальных кривых $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, полностью коррелируют с „классическим“ проявлением ЭТП INC-фазы в известных сегнетоэлектрических кристаллах [14–17] (рис. 1). Перечислим их: 1) образец проявляет память к своей предыстории, т. е. четко запоминает факт своего длительного пребывания в точках 203.5 и 206.1 К; 2) прогиб $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ распространяется только лишь на узкую температурную окрестность (~ 3 К) T_{ann} ; 3) профиль кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ характеризуется небольшой асимметрией относительно температуры T_{ann} ; особенно заметно асимметрия проявляется на зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, построенной на основе данных измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости, выполненных до и после пятичасовой термостабилизации образца при $T_{\text{ann}} = 206.1$ К; 4) соотношение амплитуд прогибов на низкотемпературном и высокотемпературном крыльях кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ существенно зависит от температуры, при которой осуществлялась многочасовая изотермическая выдержка образца внутри INC-фазы; если пятичасовая термостабилизация образца при $T_{\text{ann}} = 203.5$ К сопровождается незначительным различием амплитуд прогибов на низкотемпературном и высокотемпературном крыльях кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ (см. вставку к рис. 4, *b*), то изотермическая обработка этого же образца при $T_{\text{ann}} = 206.1$ К приводит к радикальному изменению в соотношениях названных выше величин — амплитуда высокотемпературного крыла $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ более чем в 2 раза меньше амплитуды низкотемпературного. Проведенные на образце TlInS_2 данного технологического качества эксперименты также показали, что ЭТП INC-фазы не регистрируется (в пределах абсолютной погрешности измеряемых величин), если изотермический отжиг образца осуществляется в

температурном интервале $\sim 206 \text{ К} < T < T_i$, а также вне области устойчивости INC-фазы.

4. Обсуждение полученных результатов

Рис. 5, *a* иллюстрирует все возможные нетипичные варианты ЭТП, экспериментально выявленные нами на основе исследования $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ как на нелегированных слоистых кристаллах TlInS_2 разного технологического качества (кривая 1 — в темноте, кривые 2 и 3 — в присутствии внешних воздействий), так и на $\text{TlInS}_2:\text{La}$ (кривая 4).

Тождественность результатов, полученных при исследовании влияния внешних полей (свет и электрическое поле) на ЭТП INC-фазы в слоистом кристалле

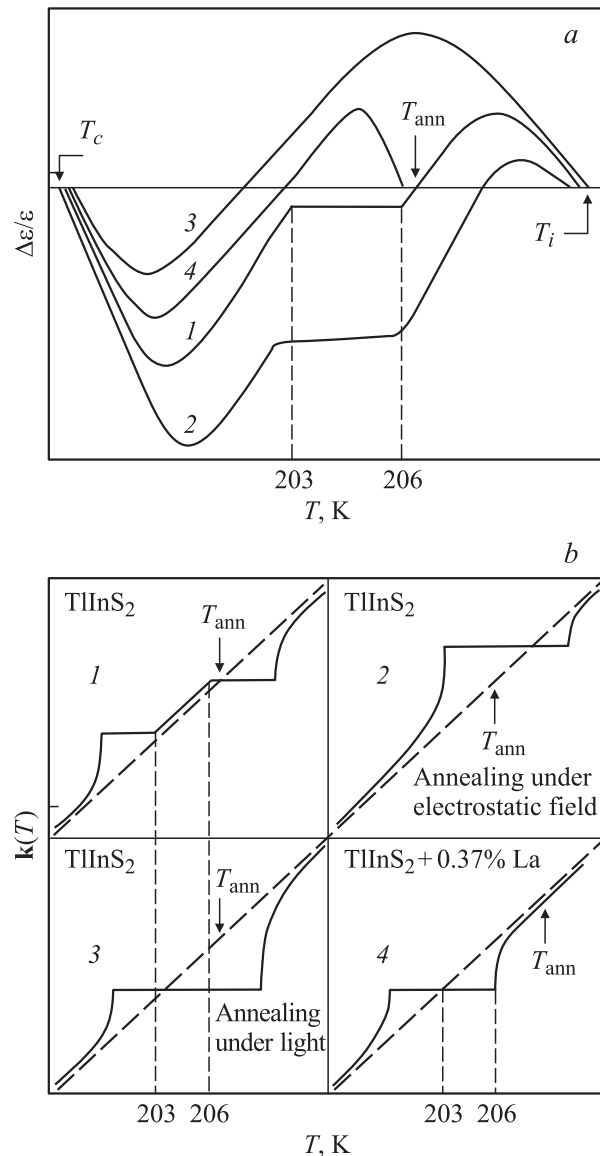


Рис. 5. Различные варианты (1–4) нетипичного поведения кривых. *a* — $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, *b* — $k(T)$.

TlGaSe₂ [23] и представленных в настоящей работе, дает возможность интерпретировать изложенные выше экспериментальные данные с помощью модели [23], основанной на возникновении в кристалле поляризованного термоэлектрического состояния в процессе изотермической выдержки образца при T_{ann} . Логично предположить, что величина объемно-зарядовой поляризации, возникающей во всех исследованных образцах TlInS₂ разного технологического качества при их длительной термообработке внутри INC-фазы, решающим образом зависит от вида и структуры дефектов и примесей (центров захвата), формирующих глубокие локальные уровни в запрещенной зоне слоистых кристаллов TlInS₂, и особенностей динамики процессов локализации зарядов на них [21]. К сожалению, в настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные, касающиеся механизма образования глубоких примесных уровней, их происхождения (т.е. вопроса о связи природы глубоких центров с наличием в структуре кристаллов фоновых примесей, дефектов роста или же с отклонением от стехиометрии) и их проявления на указанных выше характеристиках как в отношении слоистого кристалла TlInS₂, так и TlGaSe₂. Детальное исследование характеристик локальных центров в слоистых сегнетоэлектриках-полупроводниках TlInS₂ и TlGaSe₂, очевидно, имеет огромное значение для более глубокой интерпретации их диэлектрических свойств.

Хорошо известно [12–19], что „замороженная“ DDW влияет на динамику доменоподобных границ (солитонных стенок), формирующих вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла внутри INC-фазы. В низкотемпературной области $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ с отрицательной выпуклостью ($\varepsilon_{\text{ann}}(T) < \varepsilon(T)$) вклад квазидоменных границ в диэлектрическую проницаемость уменьшается из-за пиннинга (т.е. уменьшения подвижности) солитонных стенок на DDW. В высокотемпературной части $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ с положительной выпуклостью ($\varepsilon_{\text{ann}}(T) > \varepsilon(T)$) наблюдается увеличение вклада солитонных стенок в диэлектрическую проницаемость кристалла, что объясняется освобождением квазидоменных границ от пиннинга на упорядоченных длительным отжигом кристалла в INC-фазе подвижных дефектах и примесях. В наших опытах, наведенное длительной выдержкой образца при T_{ann} внутреннее поле термоэлектриета настолько уменьшает подвижность квазидоменных границ, что затягивает отклик неравновесного, метастабильного состояния системы, фиксируемого по $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, на весь температурный интервал существования INC-фазы (кривая 1 на рис. 5, а). Далее многочасовая изотермическая выдержка TlInS₂ при T_{ann} в присутствии поляризующего внешнего электрического поля еще более усиливает внутреннее поле термоэлектриета. При этом подвижность квазидоменных границ уменьшается настолько, что практически стирается высокотемпературный прогиб в поведении $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, обусловленный относительно свободным движением доменных границ (стенок) под действием внешнего измерительного поля. Очевидно, что температура, при которой $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ обращается в нуль, должна в этом

случае сместиться в сторону более высоких температур по сравнению с T_{ann} (кривая 2 на рис. 5, а). Длительный отжиг TlInS₂ при T_{ann} в присутствии светового излучения экранирует внутреннее электрическое поле термоэлектриета фотоиндуцированными носителями заряда. При этом плотность квазидоменных стенок (солитонов) резко уменьшится, а их подвижность существенно возрастет, в результате чего заметно усилится высокотемпературное крыло отклика $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, а температурная точка, при которой $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ обращается в нуль, сместится в сторону более низких температур по сравнению с T_{ann} (кривая 3 на рис. 5, а).

В работах [14–17] для объяснения экспериментальных результатов, связанных с ЭТП в сегнетоэлектриках с промежуточной по температуре INC-фазой, была рассмотрена простая феноменологическая модель, основанная на пространственном перераспределении дефектов и примесей в поле INC-модулированной сверхструктуры. В частности, в [14–17] показано, что $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T) = F(\xi) \cdot \Delta\mathbf{k}/\mathbf{k}(T)$, где $F(\xi)$ — слабо зависящая от температуры функция, ξ — алгебраическое выражение, составленное из коэффициентов разложения термодинамического потенциала по компонентам параметра порядка, $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(T) - \mathbf{k}(T_{\text{ann}})$. Последнее означает, что прогиб $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, связываемый с ЭТП, полностью определяется соответствующим поведением $\Delta\mathbf{k}/\mathbf{k}(T)$ (рис. 1). На рис. 5, б представлены нетипичные зависимости волнового вектора INC-модулированной сверхструктуры $\mathbf{k}(T_{\text{ann}})$ с „замороженной“ волной плотности дефектов (зависимости $\mathbf{k}(T)$ при отсутствии ЭТП INC-фазы показаны на этом же рисунке штриховой линией), — соответствующие изложенным выше особенностям $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ в TlInS₂. Укажем, что показанные на рис. 5, б различные варианты трансформации $\mathbf{k}(T_{\text{ann}})$ во внутреннем поле термоэлектриета рассматриваются нами впервые. По существу, это эквивалентно признанию значительности роли примесной подсистемы сегнетоэлектрика-полупроводника и необходимости явного ее учета (именно в указанном выше аспекте) при построении последовательной теории ЭТП. Укажем теперь на возможную причину проявления температурного интервала $\sim 203 - \sim 206$ К на зависимостях $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ практически всех исследованных образцов TlInS₂ независимо от их технологического качества, даже если на кривых $\varepsilon(T)$ некоторых из них указанная температурная область никак себя не обнаруживает. Выше сообщалось о том, что указанная температурная область явно обнаруживается и на $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ образца TlInS₂:La (кривая 4 на рис. 5, а). По нашему мнению, поляризованное состояние, наведенное стабилизацией температуры внутри INC-фазы, может несколько видоизменить фазовую диаграмму TlInS₂, т.е. индуцировать появление в отмеченном температурном регионе (внутри INC-фазы со стороны T_c) новой метастабильной lock-in-фазы. В некоторых образцах TlInS₂ (как, например, в случае образца TlInS₂, легированного примесями La, или образца TlInS₂, соответствующего рис. 4, а) переполаризация кристалла во внутреннем поле термоэлектриета может

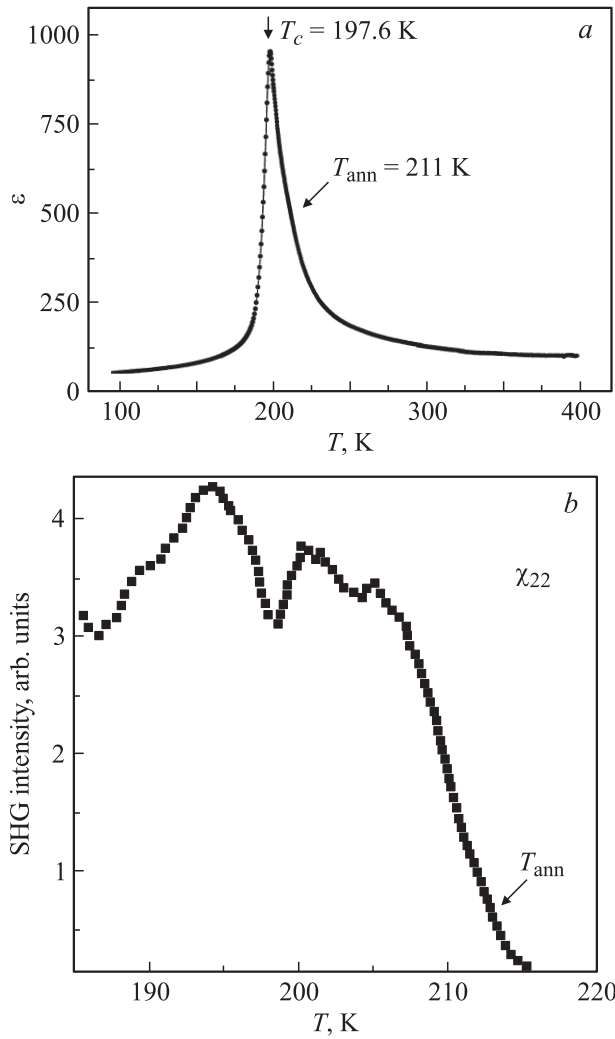


Рис. 6. *a)* Зависимость $\varepsilon(T)$ для „однопикового“ TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте 10 kHz. *b)* Температурная зависимость интенсивности SHG в компоненте χ_{22} в „однопиковом“ TlInS_2 .

иметь место и без всякой изотермической выдержки кристалла внутри INC-фазы. В этом случае достаточно сильное внутреннее поле термоэлектриета может так деформировать солитонную структуру, что диффузия подвижных дефектов, ответственных за ЭТП, станет невозможной. Очевидно, что в этом случае ЭТП должен регистрироваться только лишь в температурном интервале $\sim 203 - \sim 206$ К (т.е. там, где уже создано новое метастабильное состояние — lock-in-фаза, являющаяся результатом закрепления изменившейся солитонной структуры на неоднородностях решетки).

Существует еще одна интересная возможность непосредственной проверки предложенной выше модели поляризации кристалла TlInS_2 во внутреннем поле термоэлектриета. На рис. 6, *a* представлена температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости „однопикового“ образца TlInS_2 , измеренная в режиме нагрева на частоте 10 kHz. Видно, что кроме

максимума при $T_c = 197.6$ К, соответствующего ФП в сегнетоэлектрическую *C*-фазу, каких-либо аномалий в поведении $\varepsilon(T)$ в области существования INC-фазы на образце TlInS_2 данного технологического качества не наблюдается. Тем не менее SHG в компоненте χ_{22} на „однопиковом“ образце TlInS_2 регистрируется во всей области существования INC-фазы вплоть до температуры $T_i = 216$ К (рис. 6, *b*). Интересно отметить, что интенсивность ($I(2\omega)$) SHG в сегнетоэлектрической полярной фазе приблизительно повторяет температурную зависимость квадрата спонтанной поляризации [26,27]. Вблизи ФП в сегнетоэлектрическую *C*-фазу интенсивность SHG резко уменьшается, однако генерация гармоники сохраняется и в INC-фазе. В области парафазы SHG отсутствует. В соответствии с литературными данными [28,29] SHG в INC-фазе связана с униполярным состоянием кристалла, которое может быть обусловлено взаимодействием доменных стенок (солитонов) с дефектами. Отметим, что как в полярной фазе, так и в INC-фазе SHG в исследованной нами геометрии наблюдалась

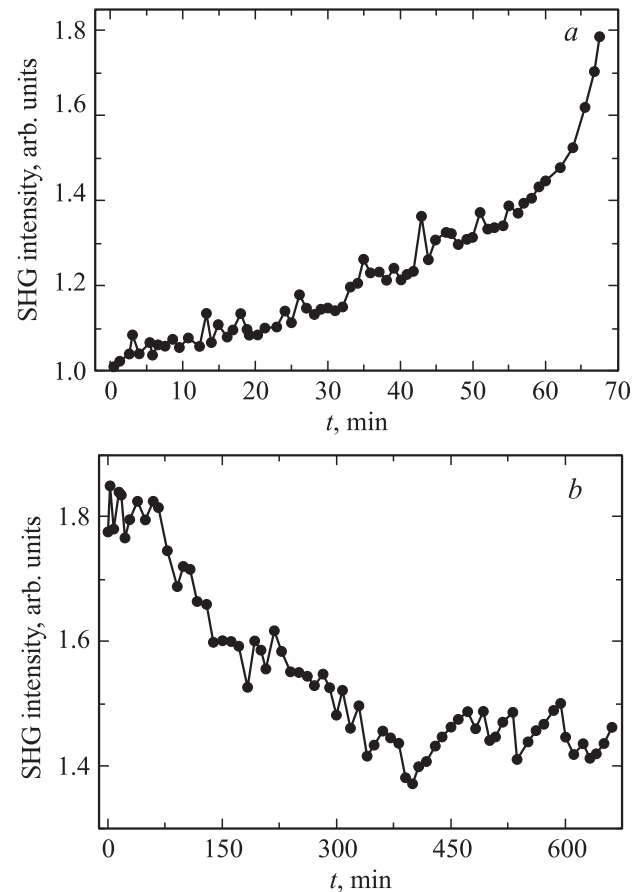


Рис. 7. Временная запись интенсивности SHG $I(2\omega)$, измеренная при термостабилизации „однопикового“ TlInS_2 внутри INC-фазы при $T_{\text{ann}} = 211$ К. *a* — при воздействии на кристалл поляризирующего электрического поля напряженностью 4 kV/cm, приложенного к „однопиковому“ образцу TlInS_2 вдоль плоскости слоя, *b* — после снятия с образца внешнего электрического поля.

только в компонентах нелинейной восприимчивости, разрешенных симметрией полярной фазы.

Представлялось важным осуществить исследование поведения $I(2\omega)$ „однопикового“ образца TlInS_2 , подвергнутого отжигу при T_{ann} , поскольку, как известно [14–17], ответственными за возникновение ЭТП являются дефектные ионы, диффундирующие в междоузлия INC-сверхструктуры (области с минимумами INC-потенциала) в процессе изотермической выдержки кристалла внутри INC-фазы. На рис. 7, *a* приведена временная запись $I(2\omega)$, измеренная при термостабилизации образца внутри INC-фазы в точке $T_{\text{ann}} = 211$ К в условиях воздействия на кристалл поляризуемого электрического поля напряженностью 4 кВ/см, приложенного к „однопиковому“ образцу TlInS_2 вдоль плоскости слоя. Как видно из этого рисунка, процесс термостабилизации образца при $T_{\text{ann}} = 211$ К в присутствии внешнего электрического поля сопровождается существенным увеличением интенсивности SHG (почти в 2 раза в течение 70 min термообработки образца при $T_{\text{ann}} = 211$ К). Иными словами, указанный выше режим обработки образца TlInS_2 сопровождается индуцированием внутри INC-фазы нового „долгоживущего“ метастабильного состояния, причем релаксация кристалла к равновесному состоянию происходит за время, существенно большее, чем время „записи“ этой неравновесной фазы (рис. 7, *b*). Данные рис. 7, *a* однозначно свидетельствуют о наличии в объекте исследования неких полярных областей (доменов), активированных многочасовой изотермической выдержкой кристалла внутри INC-фазы, которые могут переключаться (переориентироваться) во внешнем электрическом поле и тем самым вносить вклад в нелинейный SHG-отклик системы. Указать точно на микроскопическую природу доменов, являющихся причиной наблюдаемых эффектов, в настоящее время достаточно сложно. Однако наиболее вероятным механизмом, способным вызвать эффекты, подобные наблюдаемым, также мог бы быть процесс термолокализации носителей заряда на примесных центрах, стимулирующий возникновение в кристалле индуцированной локальной поляризации [21]. Из приведенных на рис. 7, *b* экспериментальных данных следует, что снятие с образца внешнего электрического поля сопровождается „замораживанием“ в его объеме внутреннего электрического поля, связанного с остаточной гетерозарядной поляризацией, причем характерное время релаксации индуцированной поляризации определяется динамикой электронов на уровнях прилипания.

5. Заключение

Таким образом, в работе впервые приведены экспериментальные данные, касающиеся ЭТП несоизмеримой фазы как в нелегированных слоистых кристаллах TlInS_2 , выбранных из разных технологических партий, так и в TlInS_2 , легированных La. Обнаружены различные типы нетрадиционного поведения $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$. Показано, что

такие типы нетрадиционного поведения $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ связаны с закреплением солитонной сверхструктуры волной плотности дефектов в присутствии внутреннего поля термоэлектрета.

В заключение авторы хотели бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Как известно, слоистые кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 традиционно интерпретируются как несобственные сегнетоэлектрики с промежуточной по температуре INC-фазой [5,6]. С другой стороны, результаты исследований температурной зависимости двупреломления (Δn) [26], спектров рамановского рассеяния [30], инфракрасного отражения [31] и других измеряемых физических параметров указывают на принадлежность TlInS_2 и TlGaSe_2 к классу собственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре INC-фазой, поскольку вблизи температуры ФП в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу наблюдаются характерные для собственных сегнетоэлектриков аномалии на кривых $\Delta n(T)$, а также размягчение некоторых фононов в центре зоны Бриллюэна. Авторы предполагают, что свойства, характерные для несобственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре INC-фазой, могут (при наличии дополнительной остаточной поляризации кристалла — термоэлектрического состояния) обнаруживаться в экспериментах как „ложные“ проявления свойств собственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре INC-фазой. В этом смысле слоистые кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 представляют совершенно особый класс объектов, физические свойства которых принципиально отличаются от свойств „классических“ несобственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре INC-фазой.

Список литературы

- [1] S.S. Babaev, E. Basaran, T.G. Mammadov, F.A. Mikailov, F.M. Salehli, M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 1985 (2005).
- [2] P.A. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.А. Салаев, Ф.А. Микаилов. *ФТТ* **35**, 348 (1993).
- [3] К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов. *ФНТ* **26**, 76 (2000).
- [4] N.A. Abdullaev, K.R. Allakhverdiev, G.L. Belenkii, T.G. Mamedov, R.A. Suleymanov, Y.N. Sharifov. *Solid State Commun.* **53**, 601 (1985).
- [5] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданов, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, P.A. Алиев, P.M. Сардарлы. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 245 (1984).
- [6] S. Kashida, Y. Kobayashi. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 1027 (1999).
- [7] Ю.В. Илсавский, В.М. Стернин, P.A. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. *ФТТ* **33**, 104 (1991).
- [8] F.A. Mikailov, S. Kazan, B.Z. Rameev, M. Acikgoz, B. Aktas. *Phys. Stat. Solidi A* **203**, 1580 (2006).
- [9] M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, C.C. Бабаев, Т.Г. Мамедов, А.И. Наджафов, Г.М. Шарифов. *ФТТ* **51**, 2, 250 (2009).
- [10] T. Janssen, A. Janner. *Adv. Phys.* **36**, 519 (1987).
- [11] T. Janssen. *Phys. Rep.* **168**, 55 (1988).
- [12] H.G. Unruh. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 3245 (1983).

- [13] Б.А. Струков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 1717 (1987).
- [14] P. Lederer, J.P. Jamet, G. Montambaux. *Ferroelectrics* **66**, 25 (1986).
- [15] J.P. Jamet. *Phase Trans.* **11**, 335 (1988).
- [16] J.P. Jamet, P. Lederer. *J. Phys. Lett. (Paris)* **44**, L257 (1983).
- [17] P. Lederer, G. Montambaux, J.P. Jamet. *J. Phys. Lett. (Paris)* **48**, L 627 (1984).
- [18] H.Z. Cummins. *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990).
- [19] P. Bak. *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587 (1982).
- [20] V.P. Aliyev, S.S. Babayev, T.G. Mammadov, M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *Solid State Commun.* **128**, 25 (2003).
- [21] M.-H.Yu. Seyidov, E. Coskun, Y. Sahin, R. Khamoev, R.A. Suleymanov. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 171 (2006).
- [22] M.-H.Yu. Seyidov, Y. Sahin, D. Erbahar, R.A. Suleymanov. *Phys. Status Solidi A* **203**, 3781 (2006).
- [23] М.Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, С.С. Бабаев, Т.Г. Мамедов, Г.М. Шарифов. *ФТТ* **50**, 105 (2008).
- [24] Р.Ф. Мамин. *Письма в ЖЭТФ* **52**, 952 (1990).
- [25] Р.Ф. Мамин. *ФТТ* **33**, 2609 (1991).
- [26] Р.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Н.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. *ФТТ* **26**, 1271 (1984).
- [27] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. *ФТТ* **38**, 3 (1996).
- [28] В.А. Головкин, А.П. Леванюк. *ЖЭТФ* **77**, 1556 (1979).
- [29] А.Н. Втюрин, В.Ф. Шабанов, К.С. Александров. *ЖЭТФ* **77**, 2358 (1979).
- [30] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.G.v. Schnering. *Phys. Rev. B* **26**, 3211 (1982).
- [31] K.R. Allakhverdiev, S.S. Babaev, M.M. Tagiev, M.M. Shirinov. *Phys. Status Solidi B* **152**, 317 (1989).