

ТЕРМОЦИКЛОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ $TlGaSe_2$

Ю. П. Гололобов, С. А. Шило, И. А. Юрченко

В работах, посвященных изучению физических свойств таллий-галлиевого диселенида $TlGaSe_2$ — одного из типичных представителей слоистых кристаллов, имеются весьма противоречивые данные не только о характере, но и о самом наличии фазового перехода (ФП) при $T=250$ К [1^{-1}]. Однако проведенные недавно методом молекулярных люминесцентных меток измерения однозначно свидетельствуют о наличии в нем вблизи указанной температуры объемного ФП [5], что подтверждается и результатами рентгеноструктурных исследований [6]. В то же время нами было обнаружено, что неоднократное термоциклирование в области $T=200 \div 273$ К приводило к заметному изменению вида зарегистрированных вблизи 250 К аномалий оптических свойств $TlGaSe_2$ [5].

В связи с этим было решено более детально изучить влияние на указанный ПФ периодически изменяющейся температуры, для чего образцы подвергались термоциклированию от комнатной температуры до T_{min} , которая для различных серий измерений варьировалась от 77 до 20 К.

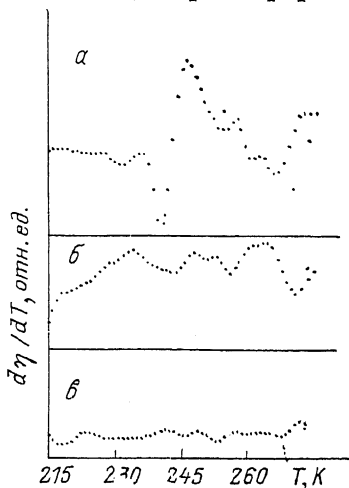


Рис. 1. Температурные зависимости $d\eta/dT$ в относительных единицах для различных термоциклов.

Первый цикл с $T_{min}=20$ К: охлаждение (а), нагрев (б). Для второго цикла представлена кривая, полученная в режиме охлаждения (в).

При этом в интервале $T=200 \div 273$ К помимо величины квантового выхода η люминесценции молекул органического красителя эритрозина, адсорбированных на плоскости спайности кристаллов $TlGaSe_2$ (как это делалось ранее в [5]), исследовались также температурные зависимости z -компоненты диэлектрической проницаемости ϵ самого адсорбента (направление z совпадает с псевдотетрагональной осью симметрии). Методики измерений детально описаны в [7, 8]. Относительные погрешности измерений $\Delta\epsilon$ и η не превышали 0.01 и 3 % соответственно.

На рис. 1 представлены температурные зависимости величины $d\eta/dT$, полученные для одного из исследовавшихся образцов. Как видно, при первоначальном охлаждении на кривой отчетливо проявляются два максимума в области $T_1=257$ и $T_2=247$ К (рис. 1, а), что свидетельствует о существовании при этих температурах структурных ФП [5]. Наличие незначительного максимума при более высокой температуре скорее всего является проявлением влияния поверхности [7]. Однако после однократного охлаждения до $T_{min}=20$ К для всех последующих непрерывных термоциклов обнаруженные аномалии не воспроизводились ни при охлаждении, ни при нагреве (рис. 1, б, в), т. е. эффект не связан с аномальным температурным гистерезисом [9]. Вместе с тем долговременная (в течение 7 дней) выдержка образца в темноте при комнатной температуре приводила к восстановлению его исходных свойств. Подобный эффект обнаружен и при изучении диэлектрической проницаемости ϵ $TlGaSe_2$, хотя при охлаждении до $T_{min}=77$ К в этом случае проявляются свои особенности.

На рис. 2 представлены зависимости $\Delta \epsilon_z(T)$ для различных термоциклов образца, который вначале находился в состоянии «аsгсun». Как видно, для первого цикла охлаждение—нагрев на зависимости $\Delta \epsilon_z(T)$ отчетливо проявляются две аномалии: излом при $T_1=252$ К и пикообразная аномалия при $T_2=247$ К, что хорошо согласуется с температурным положением ФП. При повторном измерении излом исчезает, а на месте пика ϵ обнаруживается незначительный максимум, при этом для обоих циклов в исследованной области температур $d\epsilon/dT > 0$. Существенное изменение характера $\epsilon(T)$ происходит для третьего термоцикла в интервале 200—273 К, ϵ практически не меняется с температурой, причем поведение $\epsilon(T)$ сохраняется и при последующих измерениях, т. е. после двух термоциклов с $T_{\min}=77$ К признаков ФП вблизи $T=250$ К обнаружить не удается.

Если придерживаться точки зрения авторов [2], согласно которой ФП при $T \sim 250$ К является переходом в несоизмерную фазу (НФ), то обнаруженный эффект можно объяснить образованием в TlGaSe_2 при

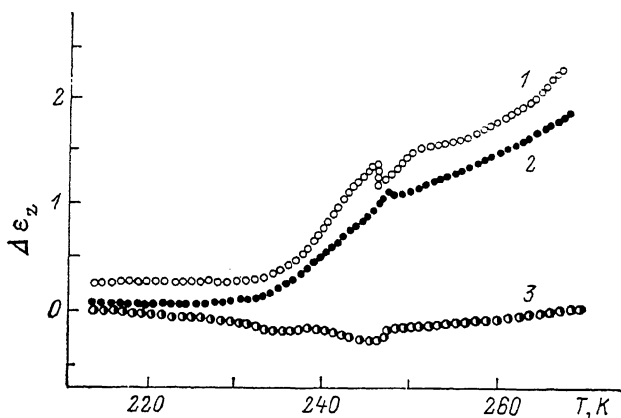


Рис. 2. Температурные зависимости изменения z -компоненты диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon_z(T)$ TlGaSe_2 для различных непрерывных термоциклов с $T_{\min}=77$ К в режиме нагрева: первый цикл (1), второй (2), третий (3).

глубоком термоциклировании медленно релаксирующей разупорядоченной структуры. Ее появление, по-видимому, вызвано тем, что при $T_c=123$ К в TlGaSe_2 происходит учетверение элементарной ячейки и возникает спонтанная поляризация, а переход из НФ в сегнетофазу происходит с образованием вблизи T промежуточной хаотической фазы [9]. Отметим, что в TlGaSe_2 наличие фрагментов такой фазы, для которой характерен одномерный беспорядок вдоль оси c , было ранее экспериментально зарегистрировано как при температурах ниже точки Кюри [10], так и при комнатной температуре [11].

Исходя из образования такого метастабильного разупорядоченного состояния, можно объяснить и зарегистрированные особенности в поведении $\epsilon(T)$. Как известно, для линейных диэлектриков, к которым при $T > 123$ К принадлежат TlGaSe_2 [12], изменение энтропии при поляризации $\Delta S = (1/2) \epsilon_0 E^2 d\epsilon/dT$. Так как для первых двух термоциклов $d\epsilon/dT > 0$, то и ΔS в этом случае больше нуля, т. е. для TlGaSe_2 в электрическом поле имеют место физические процессы, понижающие степень упорядочения молекулярной структуры. Для третьего и последующих циклов $d\epsilon/dT \approx 0$, следовательно, такие процессы уже не происходят, что может быть вызвано остаточным термоциклоразупорядочением, приводящим также к сглаживанию аномалий, связанных с образованием НФ. По всей видимости, в TlGaSe_2 имеют место эффекты, подобные обнаруженным недавно в тетраборите лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) [13], однако в нашем случае термоциклирование приводит не к появлению НФ, а, напротив, к ее трансформации в хаотическую структуру.

Итак, результаты данной работы свидетельствуют о том, что термоциклирование с $T_{\min} = 77$ К или даже однократное охлаждение до 20 К генерирует в TlGaSe_2 долгоживущие метастабильные состояния, наличие которых приводит, в частности, к «стиранию» ФП при $T \sim 250$ К. Природа таких состояний, по-видимому, связана с разупорядочением структуры, главным образом с нарушением периодичности упаковки слоев пакетов вдоль оси c .

Список литературы

- [1] Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1271—1276.
- [2] Allahverdiev K. R., Aldaganov M. A., Mamedov T. G., Salaev E. Yu. // Sol. State. Comm. 1986. V. 58. P. 295—297.
- [3] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 7. С. 293—295.
- [4] Мамедов Н. Т., Крупников Е. С., Панич А. М. // ФТТ. 1989. Т. 39. № 1. С. 290—292.
- [5] Гололобов Ю. П., Шило С. А., Юрченко И. А. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 11. С. 1721—1724.
- [6] Алиев В. А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 506—507.
- [7] Bortchagovski E. G., Lozovski V. Z., Shilo S. A., Yurchenko I. A. // Physica (C). Superconductivity. 1990. V. 165. P. 308—314.
- [8] Беляев А. Д., Байса Д. Ф., Бондарь А. В. и др. // УФЖ. 1975. Т. 20. № 10. С. 1744—1746.
- [9] Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1717—1725.
- [10] Крупников Е. С., Алиев Ф. Ю., Мамедов Н. Т. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1989. Т. 25. № 11. С. 1866—1868.
- [11] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3621—3628.
- [12] Алиев А. К., Бахышов Н. А., Бахышов А. Э., Гаджиев М. С. // Изв. вузов, сер. физ. 1989. № 12. С. 84—86.
- [13] Жигаadlo Н. Д., Зарецкий В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 9. С. 498—500.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
18 декабря 1990 г.
В окончательной редакции
17 апреля 1991 г.

УДК 539.2

© Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

ВЫЗВАННЫЕ ВОДОРОДОМ СВОБОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЗОНЕ ПРОВОДИМОСТИ PdH : АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А. В. Солдатов, Т. С. Иванченко, А. Бианкони

Электронная структура гидридов металлов, в частности палладия, интенсивно изучается последнее десятилетие [1]. На основании многочисленных зонных расчетов (например, [2]) и данных рентгеновской фотоэмиссии [3] были исследованы особенности формирования валентной зоны системы PdH_x . Оказалось, что при проникновении водорода в металлический палладий в области около 5 эВ ниже уровня Ферми появляются гибридные связывающие $\text{Pd}-\text{H}$ состояния.

В то же время свободные состояния в зоне проводимости изучены значительно слабее. В оптических спектрах [4] была обнаружена особенность в районе ~ 4 эВ выше уровня Ферми. Однако до появления метода анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТСРП, международный термин XANES) [5] не существовало удобного