Влияние внешних воздействий на эффект термической памяти несоизмеримой фазы в сегнетоэлектриках-полупроводниках TIGaSe₂

© Мир-Гасан Ю. Сеидов*,**, Р.А. Сулейманов*,**, С.С. Бабаев**, Т.Г. Мамедов**, Г.М. Шарифов**

* Department of Physics, Gebze Institute of Technology, 41400 Kocaeli, Turkey ** Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ-143 Баку, Азербайджан E-mail: smirhasan@gyte.edu.tr

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 24 апреля 2007 г.)

Приводятся и обсуждаются особенности влияния внешних воздействий (постоянное электрическое поле, световое воздействие) на эффект термической памяти несоизмеримой фазы в сегнетоэлектрикахполупроводниках TlGaSe₂, регистрируемый по данным измерения диэлектрической постоянной. Впервые продемонстрировано, что влияние внешних воздействий на аномалию, связываемую с проявлением эффекта термической памяти в TlGaSe₂, сводится к некоему универсальному эмпирическому правилу: при длительной временной выдержке образца при постоянной температуре T_0 в области несоизмеримой фазы в присутствии постоянного электрического поля сильно увеличивается амплитуда прогиба в низкотемпературной части аномалии температурной зависимости относительного измерения диэлектрической постоянной $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ (при этом стирается прогиб в высокотемпературной части аномалии $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$) по сравнению с аналогичным участком зависимости, полученной при изотермическом отжиге образца при той же температуре, но без электрического поля. При этом кристалл "вспоминает" свою предысторию при температуре, смещенной относительно T_0 на несколько градусов в сторону более высоких температур. Световое же воздействие увеличивает амплитуду прогиба в высокотемпературной части аномалии $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, смещая температуре, при которой кристалл "вспоминает" свою предысторию при температур, сриестивной температурной части аномалии $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, смещая температуру, при

PACS: 77.80.-e, 64.70.Rh, 61.44.Fw, 78.20.Ci

1. Введение

Особый интерес в исследовании неравновесных свойств несоизмеримых (INC) фаз в реальных кристаллах сегнетоэлектриков вызывают своеобразные эффекты (аномальный термальный гистерезис, т.е. зависимость физических свойств от направления изменения температуры, включая циклирование температуры в пределах INC-фазы, и изотермическая память, заключающаяся в появлении своебразных аномалий физических характеристик после длительной выдержки кристалла при постоянной температуре внутри INC-фазы), обусловленные взаимодействием волны INC-модуляции с волной дефектной плотноти (DDW), возникающей в INС-фазе из-за пространственного перераспределения примесей и структурных дефектов в силовом периодическом поле INC-волны [1-6]. Указанные эффекты были достаточно глубоко изучены во многих сегнетоэлектриках с INC-фазой [7-24]. В ряду таких объектов исследований важное место занимают единственные в своем роде соединения с низкой размерностью TlGaSe2 и TIInSe₂, принадлежащие к классу сегнетоэлектриковполупроводников со слоистым типом кристаллической структуры, в которых указанные явления преобретают новые необычные свойства [25-31].

Монокристаллы TlGaSe₂ относятся к моноклинной сингонии и при нормальных условиях принадлежат к пространственной группе симметрии C_{2h}^6 [32]. С понижением температуры кристаллы TlGaSe₂ претерпевают последовательность структурных фазовых переходов ($\Phi\Pi$):

вблизи $T_i \sim 120 \,\mathrm{K}$ из высокотемпературной параэлектрической фазы в INC-фазу и в окрестности $T_c \sim 110 \, {
m K}$ из INC-фазы в несобственную модулированную соизмеримую (C) сегнетоэлектрическую фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя [33]. Следует заметить, что температура ФП для образцов TlGaSe₂, выбранных из разных технологических партий, могут отличаться от приведенных на несколько градусов вверх или вниз по температурной шкале. ФП в INC-фазу связан с потерей устойчивости слоистой кристаллической решетки по отношению к некоторым степеням свободы, отвечающим волновому вектору $k_i = (\delta; \delta; 0.25),$ где $\delta = 0.02$ — параметр несоизмеримости [33]. 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 $\mathbf{k}_i = (0; 0; 0.25)$. Пространственная группа симметрии низкотемпературной полярной фазы, а также температурный ход параметра δ , несмотря на многочисленные попытки, экспериментально не выявлены. Отметим также, что для кристаллов TlGaSe₂ характерны отклонение состава от стехиометрии и образование многочисленных политипов [34–36].

Экспериментально эффект термической памяти (ЭПП) INC-фазы в TIGaSe₂, подробно исследованный в публикациях [37,38] на основе измерений $\varepsilon(T)$, проявляется в следующем.

1) Регистрируется аномалия в виде перегиба на температурной зависимости относительного измерения ди-

электрической постоянной $\Delta \varepsilon / \varepsilon$, построенной на основе данных измерения кривых $\varepsilon(T)$ до и после изотермической выдержки (отжига) образца при постоянной температуре T₀ в области INC-фазы [37]. В [37] также показано, что амплитуды прогибов в низко- и высокотемпературных участках аномалии $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ существенно зависят от продолжительности температурного отжига и выбора точки Т₀ внутри интервала несоизмеримости, а также то, что кристалл всегда "запоминает" наведенное в процессе температурного отжига при Т₀ новое метастабильное состояние (фаза lock-in), т.е. проявляет память к температуре T_0 . Если во всех сегнетоэлектрических кристаллах с промежуточной по температуре INCфазой ЭТП имеет место в узкой температурной окрестности Т₀ (порядка нескольких градусов) [1-24], то в сегнетоэлектрике-полупроводнике TlGaSe₂ со слоистым типом кристаллической решетки (а также в TIInSe₂) аномалия $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, связываемая с ЭТП, захватывает весь температурный интервал существования INC-фазы.

2) Обнаруживается сдвиг температур ФП T_i и T_c вверх или вниз по температурной шкале после изотермической выдержки образца внутри интервала несоизмеримости, причем величина и направление сдвигов T_i и T_c зависит от скорости изменения температуры, при которой производится запись кривых $\varepsilon(T)$ после отжига образца при температуре T_0 [37].

3) Появляется дополнительная аномалия на кривой $\varepsilon(T)$ в окрестности T_c , обнаруживаемой на основе измерений $\varepsilon(T)$ после многочасовой выдержки образца при T_0 [38].

Отдельно следует отметить работу [39], в которой на основе исследований температурных зависимостей электрофизических параметров (темновой и термостимулированный токи) TlGaSe2 до и после длительной выдержки образца в пределах INC-фазы дано прямое экспериментальное доказательство того, что температурный отжиг образца при T₀ сопровождается существенным (на несколько порядков) уменьшением величины поперечного сечения захвата носителей глубокой примесью с энергией активации 0.31 eV. Последнее в свою очередь приводит к резкому возрастанию времени релаксации (до десяти минут) неравновесных носителей с этого энергетического уровня и как следствие к существенному увеличению времени релаксации наведенного изотермической выдержкой образца внутри INC-фазы неравновесного метастабильного состояния, ответственного за аномалии физических величин при последующем прохождении данной температурной точки Т₀.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния внешних воздействий (постоянное электрическое поле, световое воздействие) на ЭТП INСфазы в TlGaSe₂. Насколько нам известно, такого рода исследования в литературе фактически отсутствуют, за исключением работы [40], в которой представлены предварительные данные, указывающие на возможное влияние освещения на ЭТП INС-фазы в собственном сегнетоэлектрике-полупроводнике $Sn_2P_2Se_6$.

2. Образцы и методика измерений

Для исследований использовались специально подобранные высокоомные образцы TlGaSe₂, выбранные из разных технологических партий (далее для исследованных образцов принято условное обозначение TlGaSe2-I и TlGaSe₂-II), вырезанные из выращенных модифицированных методом Бриджмена-Стокбаргера монокристаллических слитков. Образцы представляли собой прямоугольные пластинки толщиной $\sim 2 \, \text{mm} \, (\text{TlGaSe}_2\text{-I})$ и 1.6 mm (TlGaSe-II) с плоскопараллельными торцами площадью 16 mm² (TlGaSe₂-I) и 13.2 mm² (TlGaSe₂-II). В качестве электродов использовалась электропроводящая серебряная паста, при этом электрические контакты наносились на плоскости, перпендикулярные полярному направлению. Образцы во время измерений находились в парах азота в термостатируемой камере криостата. Измерения $\varepsilon(T)$ проводились в квазистатическом режиме с различными скоростями изменения температуры в интервале от 0.1 до 2 K/min с помощью автоматического моста переменного тока на частоте 1 kHz. Температура контролировалась медьконстантановой термопарой посредством компаратора напряжений с точностью ±0.01 К. Применялась следующая процедура измерений: вначале образец охлаждался до температуры кипения жидкого азота и выдерживался при этой температуре в течение ~ 30 min (это условие обеспечивало исчезновение начальных неравновесных состояний в С-фазе), затем в режиме плавного изменения температуры с заданной скоростью образец нагревался до комнатной температуры с одновременной записью кривой $\varepsilon(T)$. После этого образец охлаждался до температуры кипения жидкого азота и после $\sim 30\,\mathrm{min}$ выдержки при этой температуре повторно нагревался до заданной температуры в области INC-фазы, отжигался при этой температуре в течение определенного промежутка времени и вновь охлаждался до температуры кипения жидкого азота. Далее в режиме нагрева образца от 77 до 300 К с той же скоростью, что и при первоначальном измерении, производилась регистрация кривой $\varepsilon_{an}(T)$. Все последующие циклы измерений $\varepsilon(T)$ осуществлялись по аналогичной схеме с той лишь разницей, что при изотермической выдержке образца при То либо к нему прикладывалось различное по величине внешнее электрическое поле, либо же образец освещался собственным светом (свет галогенной лампы мощностью 100 W, прошедший через желтый фильтр) различной интенсивности. На основе полученных экспериментальных данных строились зависимости $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, где $\Delta \varepsilon = \varepsilon(T) - \varepsilon_{an}(T)$, полученные при варьировании условий эксперимента (различные температурные точки T_0 , различные времена температурного отжига в INCфазе, различные скорости нагрева).

Наряду с указанными выше исследованиями в работе было изучено влияние длительной изотермической выдержки внутри INC-фазы на электрический отклик (пироэлектрический эффект) образцов TlGaSe₂. Измерения

пиротока выполнялись общепринятым методом короткозамкнутого образца при его равномерном нагревании. В качестве регистрирующего прибора использовался пикоамперметр Keithley-485. Контакты наносились на зеркальные поверхности слоев образцов TlGaSe₂ вдоль полярного направления. Процедура измерений включала следующие операции. Сначала образец охлаждался в темноте в присутствии внешнего поляризующего электрического поля напряженностью 400 V/cm (существенно меньшего, чем коэрцитивное поле) до температуры кипения жидкого азота. Затем в динамическом режиме с линейной скоростью изменения температуры 15 K/min образец нагревался в темноте до комнатной температуры. Параллельно в режиме короткозамкнутого образца регистрировался ток короткого замыкания $i_p(T)$, протекающий через образец (пироэлектрический ток в окрестности сегнетоэлектрического ФП). Затем образец охлаждался до температуры 77 К и вновь нагревался до заданной температуры в области INC-фазы, отжигался при этой температуре в течение 5h и в присутствии внешнего поляризующего электрического поля напряженностью 400 V/ст вновь охлаждался до температуры кипения жидкого азота. Далее в режиме нагрева образца с той же скоростью, что и при первоначальном измерении, производилась регистрация кривой $i_p(T)$.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, а представлена температурная зависимость є TlGaSe₂-I, измеренная в широком температурном интервале, включающем и точки структурных ФП, в режиме нагрева образца после его охлаждения от комнатной температуры. Как видно из рис. 1, *a*, кривая $\varepsilon(T)$ характеризуется рядом аномалий в виде максимумов, связываемых с $\Phi\Pi$ в INC-фазу при $T_i \sim 119 \,\mathrm{K}$ и в сегнетоэлектрическую C-фазу при $T_c \sim 107 \, {\rm K}$, причем наибольшее значение $\varepsilon(T)$ для образца TlGaSe₂-I достигается в точке ФП в INC-фазу. Измерения свидетельствуют о том, что в высокотемпературной параэлектрической фазе ход $\varepsilon(T)$ хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейсса, при этом значение константы Кюри $C \sim 10^4 \, \mathrm{K}^{-1}$ удовлетворительно согласуется с данными, представленными в [37,38,41-44]. Заметим, что температурная зависимость $\varepsilon(T)$ образца данного технологического качества несколько отличается от представленных в литературе зависимостей $\varepsilon(T)$ и температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(T)$ слоистых кристаллов TlGaSe₂, выбранных из разных технологических партий [37,38,41-44], прежде всего наличием слабой аномалии, наблюдаемой в окрестности $\sim 110 \,\mathrm{K}$ (см. вставку к рис. 1, *a*, на которой в качестве иллюстрации в более крупном масштабе показан аномальный ход $\varepsilon(T)$ в окрестности 110 К, и рис. 1, *b*, на котором приведена кривая $tg\delta(T)$). Из рис. 1, b также видно, что кривая $tg\delta(T)$ TlGaSe₂-I характеризуется резким пиком в окрестности 106 К,



Рис. 1. *а*) Температурная зависимость ε TlGaSe₂-I, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz. На вставке — аномальное поведение $\varepsilon(T)$ TlGaSe₂-I в окрестности точек структурных ФП и ФП lock-in. *b*) Температурная зависимость tg δ TlGaSe₂-I в широком температурном диапазоне, включающем и точки структурных ФП. На вставке — аномальное поведение tg $\delta(T)$ в окрестности ФП lock-in.

связываемым с ФП в сегнетоэлектрическую *C*-фазу (как следует из [45], пик на кривой $tg\delta(T)$, соответствующий точке сегнетоэлектрического ФП, всегда смещен по температурной шкале на несколько градусов в сторону низких температур относительно соответствующей аномалии, наблюдаемой на кривой $\varepsilon(T)$), и небольшой аномалией, охватывающей температурный интервал 110–114 К (см. вставку к рис. 1, *b*). Заметим также, что низкочастотные измерения $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ на образце данного технологического качества осуществимы вплоть до комнатных температур и выше (в отличие как от TIGaSe₂-II, так и от всего представленного в литературе многообразия образцов TIGaSe₂, выбранных из разных технологических партий, в которых исследование низкочастотных диэлектрических характеристик ограничено



Рис. 2. Температурная зависимость ε TIGaSe₂-II, измеренная в режиме нагрева на частоте 1 kHz.

температурой ~ 150 К вследствие существенного проявления полупроводниковых свойств кристаллов).

К сожалению, в настоящее время мы не располагаем данными, которые позволили бы однозначно интерпретировать происхождение аномалии в окрестности ~ 110 К. Можно лишь указать, что аномалия, наблюдаемая в окрестности ~ 110 К, по форме и температурному положению (близость к T_c) принципиально не отличается от так называемого ФП lock-in, экспериментально выявленного в некоторых сегнетоэлектриках с INC-фазой [46]. Как показано в ряде теоретических работ [47,48], природа ФП lock-in связана с тем, что вблизи T_c со стороны INC-фазы доменоподобные образования (фазовые солитоны) становятся настолько узкими, что возникает возможность их пиннинга (зацепления) за плоскости базисной решетки и несовершенства кристаллической структуры. В результате такого взаимодействия резко уменьшается подвижность фазовых солитонов, т.е. при дальнейшем понижении температуры пиннинг, препятствуя изменению периода INC-волны модуляции, способствует возникновению нового долгоживущего метастабильного состояния внутри INC-фазы.

На рис. 2 показана зависимость $\varepsilon(T)$ образца TIGaSe₂-II, измеренная в режиме нагрева после его охлаждения от комнатной температуры. Как видно из этого рисунка, кривая $\varepsilon(T)$ характеризуется аномалиями в виде максимумов при температурах, несколько отличных от соответствующих температур ФП, наблюдаемых в образце TIGaSe₂-I. ФП в INC-фазу для образца TIGaSe₂-II имеет место при $T_i \sim 115$ K, а в сегнетоэлектрическую *C*-фазу — при $T_c \sim 104$ K, причем наибольшее значение $\varepsilon(T)$ для образца данного технологического качества достигается при T_c . Так же, как и в случае TIGaSe₂-I, температурный ход ε TIGaSe₂-II в высокотемпературной параэлектрической фазе хорошо аппроксимируется законом Кюри–Вейсса, при этом величина константы Кюри составляет $C \sim 7 \cdot 103$ K⁻¹.



Рис. 3. Температурные зависимости относительного измерения диэлектрической постоянной $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ TlGaSe₂-I, построенные на основе экспериментальных данных, полученных до и после 5-часовой изотермической выдержки образца при $T_0 = 113$ К. a — образец отожжен в темноте без внешнего воздействия (кривая 1), кривая 2 получена при аналогичных условиях эксперимента при $T_0 = 80$ К; b-d — в условиях воздействия на кристалл смещающих напряжений 100, 200 и 300 V соответственно; e — при воздействии на кристалл светового излучения.

ЭТП или характерный вид зависимости $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ для кристалла TlGaSe₂-I демонстрируется кривой 1 на рис. 3, *a*. Кривая $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ получена на основе данных измерения $\varepsilon(T)$ и $\varepsilon_{an}(T)$, выполненных в режиме нагрева со скоростью 0.7 К/min до и после 5-часовой термостабилизации образца при T₀ = 113 К. Из этого рисунка хорошо видно, что, во-первых, $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ охватывает практически весь температурный интервал существования INC-фазы, причем величина прогиба на низкотемпературном крыле кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ заметно ниже (почти в 2 раза), чем на высокотемпературном, и во-вторых, профиль кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ характеризуется заметной асимметрией относительно температуры Т₀ (забегая вперед, укажем, что данные результаты носят универсальный характер, т.е. не зависят от того, под воздействием внешнего поля или без него отжигался образец в пределах INC-фазы). Измерения показали, что образец четко запоминает факт своего длительного пребывания в точке $T_0 = 113$ К. Также обращает на себя внимание наличие на кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ в температурной области 110-112 К дополнительной особенности в форме небольшого перегиба, который свидетельствует, что ФП lock-in также обнаруживает некоторую память к своей предыстории в результате отжига образца внутри INC-фазы.

Кривыми 2 на рис. 3, *a*, 4, *a* и 5, *a* для сравнения представлены температурные зависимости $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, полученные при аналогичных условиях эксперимента после многочасовых изотермических обработок образцов TlGaSe₂-I и TlGaSe₂-II вне интервала несоизмеримости без внешнего поля и в его присутствии при $T_0 = 80$, 104 и 180 К соответственно. Можно считать твердо установленным, что в пределах точности эксперимента измеряемые величины $\varepsilon(T)$ и $\varepsilon_{an}(T)$ практически не отличаются друг от друга во всем исследованном температурном диапазоне. Таким образом, однозначный вывод из проведенных исследований заключается в том, что ЭТП имеет четкие границы и регистрируется только после изотермической выдержки образца внутри INC-фазы.

Температурные зависимости $\Delta/\varepsilon/\varepsilon$ для образца TlGaSe₂-I, полученные в условиях воздействия на кристалл поляризующего электрического поля, приложенного в течение 5-часовой выдержки кристалла при $T_0 = 113$ К, представлены на рис. 3, *b*-*d*. Кривые $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ на рис. 3, b-d получены при величинах смещающих напряжений 100, 200 и 300 V соответственно. Как видно из этого рисунка, отжиг кристаллов в присутствии электрического поля полностью изменяет вид кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, причем общий характер эволюции $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ в зависимости от величины приложенного напряжения при Т₀ сводится к изменению соотношений амплитуд прогибов на низкотемпературном крыле $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, полному стиранию высокотемпературного крыла $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ и смещению температурной точки, при которой кристалл вспоминает свою предысторию, на 3-4 К выше Т₀. Если относительное изменение диэлектрической постоянной



Рис. 4. Температурные зависимости относительного измерения диэлектрической постоянной $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ TlGaSe₂-II, построенные на основе экспериментальных данных, полученных до и после 5-часовой изотермической выдержки образца при $T_0 = 110$ К. a — образец отожжен в темноте без внешнего воздействия (кривая I), кривая 2 получена при аналогичных условиях эксперимента при $T_0 = 104$ К; b — под действием внешнего напряжения 300 V; c — в присутствии света.

для образца TlGaSe₂-I, оттожженного в течение 5 h при $T_0 = 113$ K в отсутствие внешнего электрического поля на низкотемпературном крыле $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, составляет ~ 0.75%, то указанная величина при отжиге кристалла в присутствии электрических напряжений 100, 200, 300 V соответственно равна ~ 1.2, ~ 2 и ~ 2.6%. Наличие второго "пика" на низкотемпературной части $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, наблюдаемого в окрестности ~ 111 K (рис. 3, *с* и *d*), мы связываем со своеобразным откликом ФП lock-in на действие электрического поля в процессе изотермической выдержки образца внутри INC-фазы.



Рис. 5. То же, что на рис. 4, при 5-часовой изотермической выдержке образца TlGaSe₂-II при $T_0 = 106.2$ К. Кривая 2 на части *а* получена при аналогичных условиях эксперимента при $T_0 = 180$ К.

Рис. 3, е иллюстрирует поведение $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ образца TlGaSe₂-I, оттожженного в течение 5 h при $T_0 = 113$ K в условиях воздействия на кристалл светового излучения. 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 ~ 1.2%, под действием света ~ 2%) и смещению температурной точки, при которой кристалл вспоминает свою предысторию, на ~ 1 К ниже T_0 . При этом световое излучение практически не затрагивает низкотемпературного крыла $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$.

Экспериментальные результаты, касающиеся исследования ЭТП INС-фазы на образце TlGaSe2-II, представлены на рис. 4. Из анализа рис. 4 следует, что зависимость $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, полученная в результате 5-часовой изотермической выдержки TlGaSe₂-II при $T_0 = 110$ K без внешнего воздействия (рис. 4, a), подвергается видоизменениям, аналогичным показанным на рис. 3 для кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ TlGaSe₂-I, если процесс изотермического отжига образца осуществлять в присутствии поляризующего электрического поля (рис. 4, b) или светового излучения (рис. 4, c), однако в образце данного технологического качества все указанные закономерности проявляются менее ярко. Существенно отметить, что и в случае образца TlGaSe₂-II перегиб $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ распространяется на весь температурный интервал существования INCфазы, а профиль кривой $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ обладает большей асимметрией формы относительно температуры Т₀, чем в предыдущем случае. Кроме того, если отожженный без внешнего воздействия образец четко помнит факт длительного пребывания в точке $T_0 = 110 \,\mathrm{K}$ (рис. 4, *a*), то этот же образец после 5-часовой выдержки при той же температуре в присутствии внешнего напряжения 300 V вспоминает свою предысторию при $\sim 111.5 \, {
m K}$ (рис. 4, b), а после 5-часового отжига в темноте и затем в течение часа в присутствии света при $T_0 = 110 \,\mathrm{K}$ кристалл проявляет память при $\sim 108.5 \,\mathrm{K}$ (рис. 4, *c*).

Как известно [49], при температурах, близких к точке структурного перехода T_c в полярную фазу, INCсверхструктура становится похожей на сегнетоэлектрическую мелкодоменную структуру с узкими стенками (фазовыми солитонами), разделяющими соседние однородные области (квазидомены) со взаимно противоположными направлениями спонтанной поляризации. С учетом этого обстоятельства представляет интерес проведение всех отмеченных выше измерений на образце TlGaSe₂-II в непосредственной близости от точки $\Phi\Pi$ при T_c и их сравнение с данными рис. 3 и 4. Рис. 5 демонстрирует результаты таких исследований. Видно, что зависимости $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, полученные на образце TlGaSe₂-II после 5-часовой термической обработки в темноте при $T_0 = 106.2 \,\mathrm{K}$ как без внешнего воздействия (рис. 5, a), так и в присутствии внешнего электрического поля (300 V) и света (рис. 5, b и c соответственно), теперь резко расходятся с аналогичными кривыми рис. 4, полученными на том же образце в результате изотермической выдержки при $T_0 = 110 \, \text{K}$, и практически совпадают с данными рис. 3, полученными на образце другого технологического качества.

Наконец, кривая I, приведенная на рис. 6, представляет собой температурную зависимость тока короткого замыкания, протекающего через образец TlGaSe₂ (отметим, что зависимости $i_p(T)$ для образцов, выбранных из разных технологических партий, имеют прак-



Рис. 6. Температурная зависимость пироэлектрического тока, протекающего через образец TlGaSe₂-II, полученная при равномерном нагреве образца со скоростью 15 K/min, после его предварительного охлаждения в темноте в присутствии поляризующего внешнего электрического поля 400 V/cm (кривая *I*). Кривая 2 получена при тех же условиях эксперимента, но после 5-часовой изотермической выдержки образца TlGaSe₂-II при $T_0 = 107$ K.

тически схожий вид), полученную при равномерном нагреве образца со скоростью 15 K/min от 80 K до комнатной температуры после его предварительного охлаждения в темноте в присутствии поляризующего внешнего электрического поля 400 V/cm от комнатной температуры до 77 К. Как видно из рис. 6, кривая 1 характеризуется аномалией в виде пика, связываемой с ФП в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу при температуре ~ 98 К. Кривой 2 на рис. 6 показана температурная зависимость пиротока, полученная после изотермической выдержки TlGaSe2-II в течение 5 h при $T_0 = 110$ К. Видно, что длительный отжиг образца в INCфазе полностью изменяет вид температурной зависимости пиротока: амплитуда пика на кривой пиротока в окрестности ~ 98 K уменьшается почти на порядок, появляется небольшой дополнительный пик при ~ 93 К, а в области температур, предшествующей максимуму пироэлектрического тока при T_c и в интервале 100-135 К, кривая $i_p(T)$ характеризуется наличием "отрицательного" участка, т.е. в этом температурном регионе направление $i_p(T)$ противоположно направлению пиротока, показанного кривой 1 рис. 6. Измерения i_n(T), выполненные после многочасовой изотермической обработки образца вне области существования INC-фазы, не выявили никаких видоизменений в температурной зависимости пиротока, отличных от формы кривой 1, показанной на рис. 6.

Прежде чем перейти к непосредственному обсуждению обнаруженных в данной работе закономерностей влияния внешних воздействий на ЭТП INC-фазы, укажем, в чем, по нашему мнению, основная причина наблюдаемых на опыте различий в температурном поведении диэлектрических свойств монокристаллов TlGaSe₂-I и TlGaSe₂-II. Поскольку оба кристалла были выращены на основе применения модифицированного метода Бриджмена-Стокбаргера из исходных компонент одинаковой степени чистоты, различие в диэлектрических свойствах TlGaSe₂-I и TlGaSe-II, по-видимому, обусловлено отклонением состава образцов от стехиометрии, происходящим в процессе их синтеза и роста. Наличие аномалии $\varepsilon(T)$ в окрестности 110 К, связываемой с $\Phi\Pi$ lock-in, и возможность осуществлять низкочастотные измерения диэлектрических свойств вплоть до комнатных температур и выше указывают на то, что в образце TlGaSe₂-I количество дефектов (в том числе и пиннингующих) значительно больше, чем в монокристалле TlGaSe₂-II, и что TlGaSe₂-I является более высокоомным, чем TlGaSe₂-II. Поскольку доминирующими носителями заряда в этом соединении являются дырки (полупроводник *p*-типа), высокоомность образца TlGaSe₂-I обусловлена высокой степенью компенсации глубоких акцепторных состояний донорными примесями.

Обсуждение полученных результатов

Как было указано во Введении, ЭТП INC-фазы обусловлен долгоживущим метастабильным состоянием, возникающим из-за пространственного перераспределения подвижных дефектов и примесей в силовом поле солитонной решетки INC-модулированной структуры, после многочасовой выдержки образца при определенной стабилизированной температуре То внутри интервала несоизмеримости. Причиной неравномерного распределения подвижных дефектов является модулированная волна поляризации с минимумами потенциала, расположенными в междоузлиях INC-сверхструктуры. При выдерживании образца при T₀ в них начинает существенно увеличиваться концентрация дефектов вследствие их диффузионного скопления, в результате чего образуется волна упорядоченных дефектов и примесей — DDW, плотность которой оказывается модулированной с периодом волны модуляции исходной структуры (солитонной решетки) при температуре отжига. Такое периодическое распределение плотности дефектов сопровождается наведением в кристалле неравновесной (метастабильной) волны деформации решетки, экспериментально зарегистрированной в [17,18]. Если через некоторое время, меньшее времени релаксации наведенного метастабильного состояния, вновь пройти вблизи температуры T₀, волна плотности дефектов, взаимодействуя с волной структурной модуляции, "захватывает" ее, реализуя таким образом память предыдущего воздействия, т.е. появление слабых температурных аномалий физических свойств при Т₀.

Теоретические оценки, приведенные в [6], показывают, что при реальных для большинства сегнетоэлектрических кристаллов с промежуточной по темпе-

ратуре INC-фазой значениях коэффициента диффузии примесей порядка $10^{19} \,\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$ время, необходимое для образования DDW, ~ 100 h, а амплитуда прогиба $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ достигает значений ~ 10⁻³. Согласно нашим данным (рис. 3–5), величина прогиба $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ составляет $\sim 10^{-2}$, что на порядок больше, чем во многих сегнетоэлектриках с INC-фазой, а время изотермической выдержки образца TlGaSe₂ при T_0 (5 h) существенно меньше. Иными словами, подвижность дефектов, ответственных за DDW в слоистом кристалле TlGaSe₂, должна быть существенно больше, чем в "классических" сегнетоэлектриках с INC-фазой, из-за слабости связи между слоями. Наличие мелких и достаточно подвижных дефектов, вызванных нарушениями стыковки слоев слоистых кристаллов, экспериментально зарегистрировано в [50].

Еще одно обстоятельство, выявленное нами в процессе исследований, связано со спецификой ЭТП в TlGaSe₂. Как было указано выше, все представленные в данной работе экспериментальные результаты получены в режиме нагрева образцов после их многочасовой изотермической выдержки при T_0 . Правомерны вопросы, проявляется ли ЭТП в TlGaSe₂ при иссследованиях образцов в режиме охлаждения и как длительный отжиг при T_0 влияет на точку Кюри, т.е. на температуру ФП в соизмеримую *С*-фазу. Специально проведенные исследования дали следующие результаты.

1) ЭТП в TlGaSe₂ не регистрируется ни в режиме нагрева, ни в режиме охлаждения образца, если кристалл непосредственно после 5-часового отжига при T_0 нагреть на несколько градусов выше T_i .

2) ЭТП не регистрируется ни в режиме нагрева, ни в режиме охлаждения, если сразу после 5-часовой изотермической выдержки при T_0 осуществлять измерения $\varepsilon(T)$ образца в режиме охлаждения со скоростью температурного сканирования 0.1 К/min и ниже от T_0 до T_c и со средней скоростью 0.5 К/min от T_c до 77 К согласно следующей схеме:

$$T_0 \stackrel{\text{охлаждение}}{\Longrightarrow} 77 \text{ K} \stackrel{\text{нагрев}}{\Longrightarrow} T_i + 3 \text{ K} \stackrel{\text{охлаждение}}{\Longrightarrow} 77 \text{ K}.$$

Результаты указанного эксперимента позволяют количественно оценить границы интервала времени релаксации наведенного изотермической выдержкой образца при T_0 неравновестного метастабильного состояния (DDW) — 100–180 min. Хотя оценка величины времени релаксации может показаться довольно грубой, тем не менее эта оценка точнее, чем имеющаяся в литературе величина 5–300 min [19,40].

3) Поскольку амплитудное значение прогиба $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ для исследуемых образцов TlGaSe₂ составляет~ 10^{-2} , а величина $\varepsilon(T)$ в пределах интервала существования INC-фазы ~ 10^3 , следовательно, разность $\Delta \varepsilon = \varepsilon(T) - \varepsilon_{\rm an}(T)$ внутри INC-фазы будет меняться в пределах единицы или десятков. К сожалению, наши экспериментальные возможности таковы, что однозначная идентификация указанной разности возможна только

при очень медленном температурном сканировании образца. При таких условиях эксперимента выбор режима охлаждения для исследования ЭТП INC-фазы в TlGaSe₂ не совсем удобен, поскольку, во-первых, велика вероятность "потери" эффекта из-за указанной выше величины времени релаксации DDW и, во-вторых, достаточно долгое пребывание внутри INC-фазы (особенно вблизи T_c со стороны INC-фазы) может привести к появлению дополнительного долгоживущего метастабильного состояния, представляющего собой суперпозицию спонтанной и наведенной изотермической выдержкой образца при T_0 , модуляций [38].

4) Как было указано во Введении, одним из проявлений ЭТП INC-фазы является смещение точки Кюри вверх и вниз по температурной шкале в зависимости от скорости нагрева образца из глубины сегнетофазы после 5-часового отжига при *T*₀. Результаты настоящих исследований полностью согласуются с уже опубликованными нами данными [37].

Перейдем теперь к непосредственному обсуждению обнаруженных в данной работе закономерностей влияния внешних воздействий на ЭТП INC-фазы в кристаллах TlGaSe₂. С точки зрения теории ЭТП INC-фазы [1-6], наведенное длительной температурной стабилизацией образца при Т₀ метастабильное состояние по своим физическим свойствам не отличается от свойств фазы lock-in (мультисолитонный режим), в которой области, соответствующие по структуре соизмеримой сегнетоэлектрической фазе, разделены узкими доменными стенками — фазовыми солитонами. Наблюдаемое на опыте небольшое уменьшение величины $\varepsilon_{an}(T)$ в низкотемпературной окрестности T_0 по сравнению с $\varepsilon(T)$ неотожженного образца обусловлено жесткостью квазидоменных границ, закрепленных "сеткой атмосфер" упорядоченных дефектов. Рост $\varepsilon_{an}(T)$ в высокотемпературной окрестности T_0 по сравнению с $\varepsilon(T)$ неотожженного образца связан с тем, что квазидоменные стенки срываются с удерживающих их дефектов и под действием внешнего переменного измерительного поля участвуют в относительно свободном или колебательном движении. Очевидно, что перегиб в поведении $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$ должен характеризоваться заметной асимметрией относительно температурной точки Т₀, поскольку лабильность квазидоменных границ по разные стороны от T_0 существенно различна.

В отличие от всех существующих соединений с INCфазой ЭТП INC-фазы в TIGaSe₂ характеризуется возникновением в кристалле в ходе многочасовой изотермической выдержки при T_0 поляризованного термоэлектретного состояния. Об этом свидетельствуют как выводы наших ранее опубликованных работ [39,51–53], так и представленные в данной работе результаты влияния длительной термической обработки исследуемого образца при T_0 на пироэлектрический ток. В самом деле результаты исследования пиротока показывают, что длительный отжиг образца в INC-фазе сопровождается

появлением (или увеличением) внутреннего электрического поля в TlGaSe₂, сосредоточенного в объеме кристалла, причем ток, обусловленный обратным электрическим полем, направлен в сторону, противоположную току $i_p(T)$, связанному со спонтанной поляризацией кристалла вблизи Т_с (будем далее называть такие поля "обратными"). Как уже указывалось во Введении, одним из основных результатов работы [39] является вывод о существенном уменьшении поперечного сечения захвата глубокого акцепторного уровня с энергией активации 0.31 eV после многочасовой изотермической выдержки образца TlGaSe₂ внутри INC-фазы. Последнее в свою очередь может вызвать неравновесное (метастабильное) распределение носителей на этом уровне за счет нарушения равновесия процессов генерации и рекомбинации дырок, контролируемых этим локальным уровнем. Или, другими словами, в ходе термической обработки кристалла при T₀ в его объеме может возникнуть внутреннее (обратное) электрическое поле с достаточно большим временем релаксации [39,51-55] из-за "замораживания" в кристалле объемнозарядной поляризации —- обратное поле термоэлектрета в общепринятой терминологии [54,55].

В таком случае находят объяснения все описанные выше особенности ЭТП в кристаллах TlGaSe₂. Действительно, в присутствии внутреннего поля термоэлектрета эволюционирующие с температурой квазидоменные стенки, закрепленные волной плотности дефектов, становятся настолько жесткими, что затягивают отклик неравновесного метастабильного состояния системы, фиксируемого по $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, на весь температурный интервал существования INC-фазы. Далее, многочасовая изотермическая выдержка TlGaSe₂ при T_0 в присутствии поляризующего внешнего электрического поля еще более усиливает внутреннее поле термоэлектрета. При этом подвижность квазидоменных границ уменьшается настолько, что практически стирается высокотемпературный прогиб в поведении $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, обусловленный относительно свободным или колебательным движением доменных границ стенок под действием внешнего измерительного поля. Очевидно, что температура, при которой кристалл вспоминает свою предысторию, должна в этом случае сместиться в сторону более высоких температур по сравнению с Т₀.

Длительный отжиг TlGaSe₂ при T_0 в присутствии светового излучения экранирует внутреннее электрическое поле термоэлектрета фотоиндуцированными носителями заряда. При этом плотность квазидоменных стенок (солитонов) резко уменьшится (деградация состояния), а их подвижность существенно возрастет, в результате чего заметно усилится высокотемпературное крыло отклика $\Delta \varepsilon / \varepsilon(T)$, а температурная точка, при которой кристалл вспоминает свою предысторию, сместится в сторону более низких температур по сравнению с T_0 .

Таким образом, в данной работе впервые показано, что своеобразие ЭТП INC-фазы в сегнетоэлектрикахполупроводниках TlGaSe₂ связано с возникновением в кристалле в процессе изотермической выдержки при T_0 поляризованного термоэлектретного состояния. Влиянием внешних воздействий в процессе отжига образца при T_0 можно усилить или ослабить внутреннее электрическое поле термоэлектрета и тем самым целенаправленно управлять откликом неравновесного метастабильного состояния системы, связанного с DDW.

Наконец, заметим, что, по-видимому, волна деформации решетки, вызванная DDW (классическое объяснение эффекта памяти), и факт уменьшения поперечного сечения захвата глубокого акцепторного уровня с энергией активации 0.31 eV в TlGaSe2 должны быть связаны между собой в едином механизме как проявления ЭТП INC-фазы. Можно предположить, что волна плотности дефектов и связанное с ней периодическое распределение деформации решетки в INC-фазе могут оказать экранирующее воздействие на кулоновский потенциал глубокой ловушки. Однако в этом случае слоистый кристалл TlGaSe2 должен был бы проявлять в INCфазе пьезоэлектрические свойства, запрещенные его точечной группой симметрии, поскольку точечная группа INC-фазы совпадает с группой симметрии высокотемпературной парафазы C_{2h}⁶. Впрочем, как следует из [56] в кристаллах с INC-фазой имеется возможность наблюдения макроскопических свойств, запрещенных точечной группой симметрии кристалла.

Список литературы

- [1] J.P. Jamet, P. Lederer. J. Phys. Lett. (Paris) 44, L-257 (1983).
- [2] J.P. Jamet, P. Lederer. Ferroelectric Lett. 1, 139 (1984).
- [3] P. Lederer, G. Montambaux, J.P. Jamet. J. Phys. Lett. (Paris) 48, L-627 (1984).
- [4] P. Lederer, G. Montambaux, J.P. Jamet. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121, 99 (1985).
- [5] P. Lederer, J.P. Jamet, G. Montambaux. Ferroelectrics 66, 25 (1986).
- [6] J.P. Jamet. Phase Trans. 11, 335 (1988).
- [7] C.L. Folcia, M.J. Tello, J.M. Perez-Mato, J.A. Zubillaga. Solid State Commun. 60, 581 (1986).
- [8] H.G. Unruh. J. Phys. C: Solid State Phys. 16, 3245 (1983).
- [9] J.C. Toledano, G. Errandonea, J. Schneck, A. Litzler, F. Bonnouvrier, M.L. Esteoule. Jap. J. Appl. Phys. 24, Suppl. 24-2, 290 (1985).
- [10] C. Manolikas, J. Schneck, J.C. Toledano, J.M. Kiat, G. Calvarin. Phys. Rev. B 35, 8884 (1987).
- [11] C.L. Folcia, F.J. Zuniga, G. Madariaga, J.M. Perez-Mato, M.J. Tello. Phys. Rev. B 40, 11037 (1989).
- [12] C.L. Folcia, M.J. Tello, J.M. Perez-Mato. Phys. Rev. B 36, 7181 (1987).
- [13] C.L. Folcia, J.M. Perez-Mato, M.J. Tello. Solid State Commun. 74, 717 (1990).
- [14] C.L. Folcis, J.M. Perez-Mato, M.J. Tello. Phys. Rev. B 38, 5055 (1988).
- [15] В.В. Гладкий, В.А. Кириков. Кристаллография 34, 393 (1989).
- [16] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, И.С. Иванова. ФТТ 37, 1779 (1995).

- [17] Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ 59, 171 (1994).
- [18] И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов. Кристаллография 43, 680 (1998).
- [19] M.M. Maior, Th. Rasing, S.W.H. Eijt, P.H.M. van Loosdrech, H. van Kempen, S.B. Molnar, Yu.M. Visochanskii, S.F. Motrij, V.Yu. Slivka. J. Phys.: Cond. Mater 6, 11 211 (1994).
- [20] С.И. Перечинский, В.М. Ризак, И.М. Ризак, Ю.М. Высочанский, С.Ф. Мотря, Е.В. Филоненко. ФТТ 34, 2641 (1992).
- [21] S.K. Gupta, V.V. Gladkii, K. Lal. J. Phys.: Cond. Matter 4, 855 (1992).
- [22] S. Mori, N. Yamomoto, T. Koyama, Y. Uesu. Phys. Rev. B 51, 73 (1995).
- [23] О.Г. Влох, А.В. Китык, О.М. Мокрый, В.Г. Гриб. ФТТ 33, 312 (1991).
- [24] О.Г. Влох, И.И. Половинко, С.А. Свелеба. ФТТ 31, 277 (1989).
- [25] S. Ozdemir, R.A. Suleymanov, K.R. Allakhverdiev, F.A. Mikailov, E. Civan. Solid State Commun. 96, 821 (1995).
- [26] F.A. Mikailov, E. Basaran, E. Senturk, L. Tumbek, T.G. Mammadov, V.P. Aliev. Phase Trans. 76, 1957 (2003).
- [27] K.R. Allakhverdiev, F.A. Mikailov, A.M. Kulibekov, N. Turetken. Phase Trans. 67, 457 (1998).
- [28] F.A. Mikailov, E. Senturk, L. Tumbek, T.G. Mammadov, T.S. Mammadov. Phase Trans. 78, 413 (2005).
- [29] E. Senturk, L. Tumbek, F.A. Mikailov. Cryst. Res. Technol. 40, 901 (2005).
- [30] F.A. Mikailov, E. Basaran, E. Senturk, L. Tumbek, T.G. Mammadov. J. Non-Cryst. Sol. 351, 2809 (2005).
- [31] E. Senturk. Phys. Lett. A 349, 340 (2006).
- [32] V.D. Muller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 258 (1978).
- [33] D.F.Mc. Moorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. J. Phys.: Cond. Matter 2, 3699 (1990).
- [34] H. Hahn, B. Wellmann. J. Naturwissenshaften 54, 42 (1967).
- [35] T.J. Isaacs, J.D. Feichtner. J. Solid State Chem. 14, 260 (1975).
- [36] T.J. Isaacs. J. Appl. Cryst. 6, 413 (1973).
- [37] 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).
- [38] V.P. Aliyev, S.S. Babayev, T.G. Mammadov, M.-H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. Solid State Commun. **128**, 25 (2003).
- [39] M.-H.Yu. Seyidov, E. Coskun, Y. Sahin, R. Khamoev, R.A. Suleymanov. Semicond. Sci. Technol. 21, 171 (2006).
- [40] Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, M.M. Khoma, S.F. Motrja. Cond. Matter Phys. 2. 421 (1999).
- [41] К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов. ФНТ 26, 76 (2000).
- [42] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, I.Sh. Sadikov, E.I. Mordukhaeva, T.A. Gabibov. Solid State Commun. 77, 453 (1991).
- [43] Ю. Банис, А. Брилингас, Й. Григас, Г. Гусейнов. ФТТ 29, 3324 (1987).
- [44] А.К. Абиев, Н.А. Бахышов, А.Э. Бахышов, М.С. Гаджиев. Изв. вузов. Физика 12, 84 (1989).
- [45] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Claredon Press, Oxford (1977).
- [46] H.Z. Cummins. Phys. Rep. 185, 211 (1990).

- [47] P. Bak. Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982).
- [48] T. Janssen, A. Janner. Adv. Phys. 36, 519 (1987).
- [49] Б.А. Струков. Изв. АН СССР. Сер. физ. 51, 1717 (1987).
- [50] Г.Л. Беленький, В.А. Гончаров, В.Д. Негрий, Ю.А. Осипьян, Р.А. Сулейманов. ФТТ 26, 3144 (1984).
- [51] М.-Г. Сеидов, Р.А. Сулейманов, Р. Хамоев. ФТТ 48, 1270 (2006).
- [52] M.-H.Yu. Seyidov, Y. Sahin, D. Erbahar, R.A. Suleymanov. Phys. Stat. Sol. (a) 203, 3781 (2006).
- [53] M.-H.Yu. Seyidov, Y. Sahin, M.H. Aslan, R.A. Suleymanov. Semicond. Sci. Technol. 21, 1633 (2006).
- [54] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [55] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). 284 с.
- [56] А.П. Леванюк, В.В. Гладкий. Письма в ЖЭТФ 31, 651 (1980).