

**СДВИГ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ – ПОЛУПРОВОДНИКАХ $TlInS_2$ И $TlGaSe_2$ В
РЕЗУЛЬТАТЕ ИХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ В
НЕСОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЕ**

**В.П.АЛЫЕВ¹, С.С.БАБАЕВ¹, Т.Г.МАМЕДОВ¹, МИР-ГАСАН Ю.СЕЙДОВ^{1,2},
Р.А.СУЛЕЙМАНОВ^{1,2}, Ф.А. МИКАИЛОВ^{1,2}**

*Институт Физики НАН Азербайджана¹
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 33
Институт Технологий²
Гебзе, 41400 Коджаели, Турция*

Изучением температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) слоистых кристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$, подвергнутых длительной временной выдержке при постоянной температуре (отжиг) в области несоизмеримой (НС) фазы, впервые обнаружены противоположные по знаку сдвиги температур фазовых переходов (ФП) параэлектрическая – НС фаза (T_i) и НС – соизмеримая (С) сегнетоэлектрическая фаза (T_c). Предполагается, что наблюдаемый эффект обусловлен тем, что в НС – фазе несобственных сегнетоэлектриков – полупроводников $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$, важную роль играет взаимодействие НС– волны модуляции с примесной подсистемой, зарядовое состояние которой существенно меняется за счет термоактивационного заполнения (опустошения) ловушек в процессе отжига.

1. ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения таллия, $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$, входят в группу халькогенидных полупроводников со слоистым типом кристаллической структуры. Данные рентгеноструктурных исследований кристаллической структуры $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ носят неопределенный и неоднозначный характер [1–6]. Согласно [6] лучшее совпадение с результатами рентгеноструктурных исследований образцов $TlGaSe_2$ можно получить, если предположить, что элементарная ячейка $TlGaSe_2$ при комнатной температуре принадлежит к моноклинной сингонии, содержит четыре слоя (16 формульных единиц Ga_4Se_{10}) и описывается пространственной группой (ПГ) симметрии C_{2h}^6 . В силу наличия общих строительных элементов (полиэдров Ga_4Se_{10} и In_4Se_{10}) в структуре обоих кристаллов можно допустить, что высокотемпературная фаза $TlInS_2$ также обладает ПГ симметрии C_{2h}^6 . Отметим также, что для кристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ характерна склонность к отклонению их состава от стехиометрии и к образованию многочисленных политипов [7, 8]. Кристаллы $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ примечательны тем, что с понижением температуры при атмосферном давлении претерпевают ряд структурных ФП: при $T_i=216K$ для $TlInS_2$ и $T_i=115K$ в случае $TlGaSe_2$ из высокотемпературной параэлектрической фазы в НС-фазу и при $T_c=201K$ для $TlInS_2$ и $T_c\sim 105K$ в случае $TlGaSe_2$ из НС-фазы в несобственную сегнетоэлектрическую С-фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя [9, 10]. ФП в НС-фазу связан с потерей устойчивости слоистой кристаллической решетки $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ по отношению к некоторым степеням свободы, отвечающим волновому вектору $\vec{k}_i = \delta(\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 0,25\vec{c}^*$, где \vec{a}^* , \vec{b}^* и \vec{c}^* - вектора обратной решетки, а параметр несоизмеримости $\delta=0,012$ для $TlInS_2$ и $\delta=0,02$ в случае $TlGaSe_2$ [9, 10]. При $T=T_c$ параметр δ в обоих соединениях скачком обращается в нуль, так что сегнетоэлектрические свойства низкотемпературной С-фазы в $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ связаны с «запираем» волнового вектора модуляции на рациональном значении

$\bar{k}_i = 0,25\bar{c}^*$. ПГ – симметрии низкотемпературной полярной фазы TlInS_2 и TlGaSe_2 , а также температурный ход параметра δ в обоих кристаллах, несмотря на многочисленные попытки, экспериментально не выявлены.

Отдельно следует отметить работы [11–15], в которых изучены неравновесные свойства (эффекты памяти) НС–фазы в слоистом кристалле TlInS_2 на основе исследований электрофизических параметров TlInS_2 при неоднократных циклах охлаждения – нагрев после изотермической выдержки образца в течении определенного времени в пределах НС–фазы. В, частности, авторам [11-15], используя только лишь процедуру термоциклирования, удалось понизить температуру аномалии, наблюдаемой на температурных кривых электрофизических характеристик TlInS_2 и связываемой с ФП в С – фазу, более чем на 35К от значения $T_c=201\text{K}$. Общеизвестно, что температура ФП в кристаллических телах должна быть чувствительна к изменению внешних условий, налагаемых на образцы, однако такие гигантские сдвиги температур ФП совершенно необычны с точки зрения традиционных представлений физики ФП в твердых телах.

Целью настоящей работы являются исследования влияния длительной изотермической выдержки образцов TlInS_2 и TlGaSe_2 при определенной температуре в области НС-фазы на температуры ФП T_i и T_c . Для достижения поставленной цели прослеживались температурные положения аномалий на кривых $\varepsilon(T)$ TlInS_2 и TlGaSe_2 до и после их отжига при температуре стабилизации в пределах температурного интервала существования НС–фазы. Два основных обстоятельства определяют выбор поставленной задачи. Во–первых, неравновесность НС–фазы TlInS_2 и TlGaSe_2 (аномальный термальный гистерезис, т.е. зависимость физических свойств от направления изменения температуры, включая циклирование температуры в пределах НС – фазы [16-20] и своеобразные эффекты памяти [12,21]). Причина такой неравновесности связана со взаимодействием волны НС–модуляции с волной дефектной плотности, возникающей в НС–фазе TlInS_2 и TlGaSe_2 из – за пространственного перераспределения примесей и структурных дефектов в силовом периодическом поле НС–волны [12, 21]. Во – вторых, поскольку слоистые кристаллы сочетают в себе одновременно сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства, то возникает уникальная возможность с помощью внешних воздействий управлять электронной и примесной подсистемой TlInS_2 и TlGaSe_2 и тем самым исследовать взаимное влияние электронной, примесной и решеточной подсистем обоих кристаллов на свойства НС–фазы и на последовательность ФП в них.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследования использовались специально подобранные высокоомные образцы TlInS_2 и TlGaSe_2 в форме плоскопараллельных пластин с линейными размерами $6,4 \times 2,36 \times 3,08 \text{mm}^3$ в случае TlInS_2 и $6 \times 1,6 \times 2 \text{mm}^3$ в случае TlGaSe_2 , вырезанные из выращенных модифицированным методом Бриджмена – Стокбаргера монокристаллических слитков. В качестве электродов использовалась электропроводящая серебряная паста. Измерения $\varepsilon(T)$ проводились в динамическом режиме с различными скоростями изменения температуры в интервале от 0,1К/min до 0,5К/min с помощью автоматического моста переменного тока на частоте 1кГц. Образцы во время измерений находились в парах азота в термостатируемой камере криостата. Температура контролировалась медь – константановой термопарой с помощью компаратора напряжений с точностью $\pm 0,01\text{K}$. Применялась следующая процедура измерений: вначале образец охлаждался до температуры жидкого азота и выдерживался при этой температуре в

течении 20мин(это условие обеспечивало исчезновение начальных неравновесных состояний в С–фазе), затем в режиме плавного изменения температуры образец нагревался до заданной температуры в области существования НС–фазы и отжигался при этой температуре в течение нескольких часов и вновь охлаждался до температуры жидкого азота. При последующем нагреве образца производилась запись кривой $\epsilon(T)$. Все последующие циклы измерений $\epsilon(T)$ осуществлялись аналогично. Перед изменением температуры изотермической выдержки образца, последний нагревался до комнатной температуры, затем охлаждался и выдерживался в течение 20мин при температуре жидкого азота.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В [22] в рамках феноменологической теории структурных ФП впервые рассмотрены характерные свойства НС–фазы в сегнетоэлектриках–полупроводниках. Применяя общий подход, развитый в [22], исследуем особенности НС–фазы в сегнетоэлектриках – полупроводниках TlInS_2 и TlGaSe_2 . С этой целью запишем выражение для плотности энергии TlInS_2 и TlGaSe_2 в виде разложения в ряд по степеням двухкомпонентного параметра порядка (ПП), представляющего собой базис одного из двух неприводимых представлений ПГ – симметрии C_{2h}^6 исходной парафазы со звездой $\vec{k} = \frac{1}{4}\vec{c}^*$, допускающий инвариант Лифшица [23 -25].

$$F = \frac{1}{L} \int_0^L f(z) dz; \quad f(z) = \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 - \delta \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right) + \frac{k}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \gamma \rho^8 \cos 8\varphi + m \tilde{E}_g(\rho, \varphi), \quad (1)$$

здесь ρ и φ – полярные координаты на плоскости ПП [23 – 25]; L – характерная длина образца вдоль оси z ; m – концентрация неравновесных электронов, захваченных примесными центрами (ловушками); \tilde{E} - ширина запрещенной зоны с точностью до энергий уровней прилипания [22] (т.е. энергия неравновесных электронов на уровнях прилипания).

Как обычно в теории Ландау, предполагаем линейную температурную зависимость только коэффициента $\alpha = \alpha_0^T(T-T_0)$, остальные коэффициенты постоянны и положительны. Выражение (1) записано в приближении постоянной амплитуды ($\frac{d\rho}{dz} = 0$) и дополнено инвариантами $m\tilde{E}(\rho, \varphi)$, учитывающими вклад электронной подсистемы в плотность свободной энергии кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 . Следуя [22, 26], будем считать, что m не зависит от компонент ПП, а \tilde{E} - обладает такими же симметричными свойствами, что и решеточная часть плотности свободной энергии и поэтому вблизи ФП может быть разложена в ряд по компонентам ПП и их производным:

$$\tilde{E}(\rho, \varphi) = \tilde{E}_{g_0} + \frac{a}{2} \rho^2 + \frac{b}{4} \rho^4 - c \rho^2 \frac{d\varphi}{dz} + \frac{d}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + g \rho^8 \cos 8\varphi, \quad (2)$$

где a, b, c, d и g – коэффициенты разложения электронной энергии, определяющие глубину электрон – фононного взаимодействия в исследуемых соединениях.

Подставив (2) в (1), получим

$$f(z) = \frac{\alpha_m}{2} \rho^2 + \frac{\beta_m}{4} \rho^4 - \delta_m \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right) + \frac{k_m}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \gamma_m \rho^8 \cos 8\varphi, \quad (3)$$

где $\alpha_m = \alpha + ma, \beta_m = \beta + mb, \delta_m = \delta + mc, k_m = k + md$ и $\gamma_m = \gamma + mg$ -

перенормированные коэффициенты разложения плотности свободной энергии по компонентам ПП и их производным.

ФП из исходной высокотемпературной парафазы в НС–фазу, реализуемый как ФП второго рода, имеет место при выполнении условия

$$\alpha_m = \alpha_T^0(T_{i_m} - T_0) + ma = \frac{\delta_m^2}{k_m}, \quad (4)$$

откуда для температуры ФП в НС – фазу получаем соотношение:

$$T_{i_m} = T_0 + \frac{1}{\alpha_T^0} \left[\frac{(\delta + mc)^2}{k + md} - ma \right] \quad (5)$$

Заметим, что равенство

$$T_i = T_0 + \frac{1}{\alpha_T^0} \frac{\delta^2}{k} \quad (6)$$

определяет температуру ФП в НС–фазу в «чистых» несобственных сегнетоэлектриках $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$ при пренебрежении вклада электронной подсистемы на ФП.

Точка ФП между НС и С–фазами в приближении слабой анизотропии определяется из условия равенства термодинамических потенциалов указанных фаз [27]. Для исследуемых соединений температура T_c определяется из равенства:

$$\alpha_c = \alpha_T^0(T_c - T_0) + am = -\frac{\pi^2 \delta_m^2}{4k_m} \left(\frac{\beta_m}{8|\gamma_m|} - 1 \right), \quad (7)$$

откуда

$$T_{c_m} = T_0 - \frac{\pi^2}{4\alpha_T^0} \left[\frac{(\delta + mc)^2}{(k + md)} \cdot \frac{\beta + mb}{8(|\gamma| + mg)} - 1 \right] - am \quad (8)$$

Укажем также, что соотношение

$$T_c = T_0 - \frac{\pi^2}{4\alpha_T^0} \frac{\delta^2}{k} \left(\frac{\beta}{8|\gamma|} - 1 \right) \quad (9)$$

определяет температуру ФП в С–фазу в $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$ в предположении, что оба соединения являются диэлектриками. Основываясь на выражениях (5) - (9), проанализируем все возможные сдвиги температур ФП T_i и T_c в $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$ в зависимости от состояния их электронной подсистемы. Отметим только лишь, что во всех перечисленных случаях неравновесная концентрация электронов на уровнях прилипания $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$ достигается в результате термозаброса электронов из зоны проводимости при длительной изотермической выдержки обоих кристаллов в пределах НС–фазы. Причем, состояние с неравновесной концентрацией электронов на уровнях прилипания в сегнетоэлектриках – полупроводниках будет метастабильным состоянием с характерным временем релаксации τ_e [22, 30,31]. Таким образом:

1. Нагрев исследуемых образцов из глубины сегнетофазы после создания в них метастабильного состояния электронной подсистемы может приводить к сдвигу температур T_{im} и T_{cm} в сторону более низких значений по сравнению с T_i и T_c . Последнее возможно при соответствующем выборе скорости нагрева образцов, когда время прохождения температурного интервала от 77К до точки НС ФП меньше, чем τ_e . В этом случае процесс опустошения уровней прилипания за счет активизации термозаброса электронов в зону проводимости будет отставать от изменения температуры, в результате чего ловушки в каждой температурной точке будут переполнены по сравнению с их заполнением в нормальных условиях [22, 30,31].

При этом величина m будет положительной и может стать достаточно большой, и поэтому $T_{cm} < T_c$ и $T_{im} < T_i$.

2. Достаточно быстрый нагрев образцов обоих кристаллов из глубины сегнетофазы до температуры ФП в НС-фазу (время затрачиваемое на нагрев $t_1 \ll \tau_e$), а затем резкое уменьшение скорости нагрева ($t_2 \leq \tau_e$) может приводить к сдвигу T_{cm} в сторону более низких температур по сравнению с T_c и к совпадению температуры НС -высокотемпературная парафаза T_{im} с равновесной температурой T_i , т.е. $T_{cm} < T_c$ и $T_{im} = T_i$.

3. Достаточно быстрый нагрев кристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ из глубины сегнетофазы после длительной изотермической выдержки образцов в пределах НС-фазы будет сопровождаться сдвигом температуры T_{cm} в сторону более низких температур (если время затрачиваемое на нагрев $t_1 \ll \tau_e$) по сравнению с T_c . Резкое уменьшение скорости нагрева образцов после прохождения точки ФП С–НС фаза и последующий нагрев образцов внутри НС-фазы с предельно низкой скоростью (время затрачиваемое на нагрев ($t_2 \gg \tau_e$)) может сопровождаться сдвигом T_{im} в сторону более высоких температур по сравнению с равновесной температурой T_i . Последнее объясняется тем, что при предельно низкой скорости нагрева концентрация электронов на уровнях прилипания будет меньше равновесного значения, а это равносильно тому, что неравновесной концентрации электронов в ловушках необходимо приписать отрицательный знак. Таким образом, как следует из (5) - (9), $T_{cm} < T_c$ и $T_{im} > T_i$.

4. Достаточно медленный нагрев исследуемых образцов из глубины сегнетофазы после термозаполнения ловушек изотермической выдержкой образцов внутри НС-фазы может сопровождаться смещением температур T_{cm} и T_{im} в сторону более высоких температур по сравнению с равновесными значениями температур T_c и T_i , если время нагрева образцов в С-фазе и в НС-фазе значительно больше τ_e , таким образом $T_{cm} > T_c$ и $T_{im} > T_i$.

5. Достаточно медленный нагрев $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ из сегнетоэлектрической С–фазы до температуры ФП С-НС-фазе (время затрачиваемое на нагрев $t_1 \gg \tau_e$) и резкое увеличение скорости нагрева в пределах НС-фазы ($t_2 \ll \tau_e$), может сопровождаться смещением температур ФП T_{cm} в сторону более высоких температур от значения T_c и T_{im} – в сторону более низких температур от равновесного значения T_i . При этом в температурном интервале существования сегнетоэлектрической С–фазы процесс опустошения ловушек будет происходить быстрее, чем соответствующее температурное изменение, а в пределах НС-фазы – отставать от изменения температуры. Поэтому, неравновесная концентрация электронов на уровнях прилипания в С–фазы будет $m < 0$, а внутри НС – фазы – $m > 0$. Таким образом, $T_{cm} > T_c$ и $T_{im} < T_i$.

6. Достаточно медленный нагрев обоих образцов из глубины сегнетофазы до температуры С–НС ФП (время затрачиваемое на нагрев $t_1 \gg \tau_e$) после заселения ловушек изотермической выдержкой исследуемых кристаллов внутри НС-фазы, может сопровождаться сдвигом T_{cm} в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением T_c . Последующее прохождение НС-фазы с такой скоростью нагрева, что при каждой температуре концентрация электронов на уровнях прилипания будет совпадать с равновесной величиной концентрации, не будет сопровождаться сдвигами температуры ФП НС – высокотемпературная параэлектрическая фаза. Таким образом, $T_{cm} > T_c$ и $T_{im} = T_i$.

7. Нагрев образцов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ из глубины сегнетофазы после длительной изотермической выдержки в пределах НС-фазы с такой скоростью, что время затрачиваемое на нагрев в С-фазе $t_1 \sim \tau_e$, не приведет к смещению температуры T_{cm}

по сравнению с равновесным значением T_c . Уменьшение скорости нагрева в пределах НС-фазы (время затрачиваемое на нагрев $t_2 \gg \tau_e$) приведет к сдвигу T_{im} в сторону более высоких температур по сравнению с T_i , т.е. $T_{cm} = T_c$ и $T_{im} > T_i$.

8. Наконец, нагрев $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ из глубины сегнетофазы после изотермической выдержки образцов в пределах НС-фазы с такой скоростью, что время затрачиваемое на нагрев в С – фазе, $t_1 \sim \tau_e$, не приведет к сдвигу T_{cm} по сравнению с равновесной температурой T_c . Резкое увеличение скорости нагрева внутри НС-фазы (время затрачиваемое на нагрев $t_2 \ll \tau_e$) приведет к сдвигу T_{im} в сторону более низких температур по сравнению с равновесной температурой T_i . Таким образом, $T_{cm} = T_c$ и $T_{im} < T_i$.

Отметим также, что разнообразные варианты сдвигов температур ФП T_{cm} и T_{im} по сравнению с T_c и T_i должны наблюдаться и при изучении физических параметров $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ в режиме охлаждения, после активизации в кристаллах электронной подсистемы за счет целенаправленного внешнего воздействия (изотермическая выдержка, подсветка и т.д.) в интервале НС-фазы. Однако последнее выходит за рамки настоящей работы и далее не рассматривается.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На Рис.1а, представлена температурная зависимость ε $TlInS_2$ в широком температурном интервале, включающем и точки структурных ФП, измеренная при нагреве образца после его охлаждения от комнатной температуры.

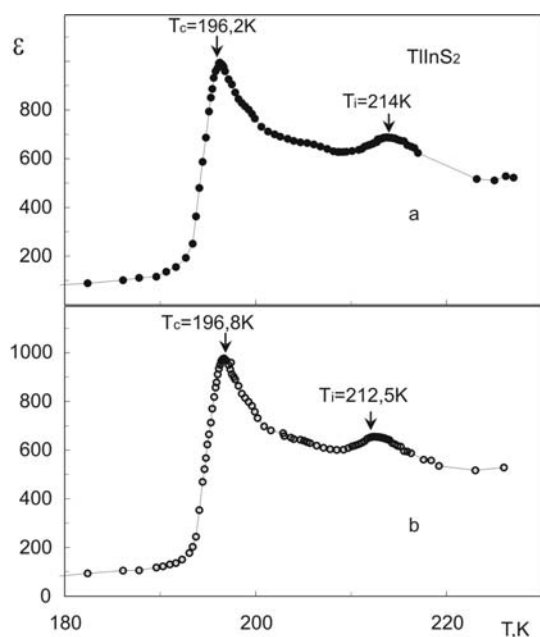


Рис.1.

Температурная зависимость ε слоистого кристалла $TlInS_2$ измеренная в режиме нагрева после: (а)–предварительного охлаждения кристалла от комнатной температуры; (б) длительного отжига кристалла при постоянной температуре в области НС-фазы.

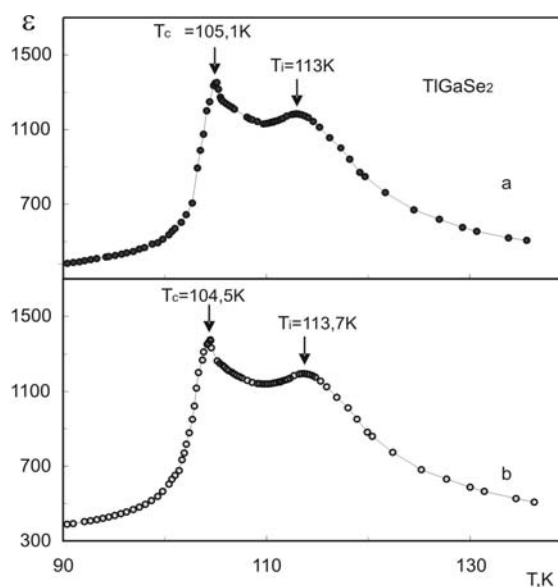


Рис.2.

Температурная зависимость ε слоистого кристалла $TlGaSe_2$ измеренная в режиме нагрева после: (а)–предварительного охлаждения кристалла от комнатной температуры; (б) длительного отжига кристалла при постоянной температуре в области НС-фазы.

Там же в качестве примера (Рис.1б) показана одна из кривых $\varepsilon(T)$, полученная при нагреве образца из глубины сегнетофазы после длительного отжига кристалла $TlInS_2$ при постоянной температуре в области НС-фазы. Как

видно из Рис.1а, кривая $\epsilon(T)$ характеризуется рядом аномалий в виде максимумов, связываемых с ФП в НС – фазу при $T_i=214K$ и в сегнетоэлектрическую С–фазу при $T_c=196,2K$ (темные кружки), причем наибольшего значения $\epsilon(T)$ достигает в максимуме в окрестности сегнетоэлектрического ФП. Измерения свидетельствуют о том, что в высокотемпературной параэлектрической фазе ход $\epsilon(T)$ хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейсса, при этом величина константы Кюри удовлетворительно согласуется с данными, представленными в [32-37]. Отметим также, что температурная зависимость ϵ образца $TlInS_2$ данного технологического качества несколько отличается как по числу аномалий, так и по их температурным положениям от представленных в литературе разнообразных кривых $\epsilon(T)$ слоистых кристаллов $TlInS_2$, выбранных из разных технологических партий [32-37]. Из Рис.1b также видно, что длительное пребывание образца $TlInS_2$ при определенной стабилизированной температуре внутри интервала НС-фазы сопровождается только лишь сдвигом (профиль кривой $\epsilon(T)$ практически не меняется) температуры ФП НС – сегнетоэлектрическая С–фаза на $0,6K$ в сторону более высоких температур по сравнению с $T_c=196,2K$, а также сдвигом температуры ФП НС–высокотемпературная парафаза в сторону более низких температур на $1,5K$ по сравнению с равновесной температурой $T_i=214K$. Таким образом, активизация электронной системы образца $TlInS_2$ путем термозаполнения ловушек изотермической выдержкой в НС–фазе, а затем нагрев образца с определенной скоростью в С-фазе и в пределах НС-фазы сопровождается уменьшением температурного интервала устойчивости НС-фазы на $2,1K$ по сравнению с равновесным значением. Осуществляя нагрев образцов $TlInS_2$ с неравновесной концентрацией электронов на уровнях прилипания с различными скоростями в С– и в НС–фазах, нами были зарегистрированы разнообразные сдвиги температур ФП в НС и сегнетоэлектрическую С–фазу. Все эти данные представлены в Таблице1. Вместе с тем, два последовательных измерения температурной зависимости ϵ $TlInS_2$ в режиме нагрева из глубины сегнетофазы обнаружило полное совпадение температур ФП при T_c и T_i в образце, не подвергнутом предварительному температурному отжигу в НС-фазе.

На Рис.2а представлена зависимость $\epsilon(T)$ $TlGaSe_2$, измеренная в режиме нагрева образца после его охлаждения от комнатной температуры. Как видно из Рис.2а кривая $\epsilon(T)$ характеризуется аномалиями в виде максимумов при ФП из исходной парафазы в НС-фазу при $T_i=113K$ и в точке ФП НС–сегнетоэлектрическая С–фаза при $T_c=105,1K$. Так же, как и в случае $TlInS_2$, температурный ход ϵ $TlGaSe_2$ в высокотемпературной параэлектрической фазе подчиняется закону Кюри–Вейсса, при этом значение константы Кюри и величины температур ФП удовлетворительно согласуются с данными [21,36,38–40]. На Рис.2.б показан температурный ход ϵ образца $TlGaSe_2$, подвергнутого изотермической выдержки при $110K$ в течении $300min$. Как видно из Рис.2b, последующий нагрев образца $TlGaSe_2$ из глубины сегнетофазы с определенной скоростью нагрева в С– и НС–фазы сопровождается сдвигом температуры ФП С–НС–фазы на $0,6K$ в сторону более низких температур по сравнению с $T_c=105,1K$ и смещением точки ФП НС- высокотемпературная парафаза на $0,7K$ направлении более высоких температур по сравнению с $T_i=113K$. Последнее означает, что температурный интервал существования НС-фазы в сегнетоэлектрике-полупроводнике $TlGaSe_2$ может быть расширен за счет активизации электронной подсистемы этого соединения путем отжига образца в НС-фазе. Все остальные варианты зарегистрированных нами сдвигов температур ФП при T_c и T_i представлены в Таблице2.

Таблица 1.

Температуры фазовых переходов $TiInS_2$, измеренные при различных условиях проведения эксперимента до и после изотермической выдержки образца в НС–фазе.

№	T, (К)	t ₁ , (мин)	t ₂ ,(мин)	T _c ,(К)	T _{cm} , (К)	t ₃ , (мин)	T _i , (К)	T _{im} ,(К)	ΔT
1	210	265	50	196,3	195,5	41	214,1	213	T _{cm} <T _c T _{im} <T _i
2	211,5	300	171	196,3	198,6	94	214	215,8	T _{cm} >T _c T _{im} >T _i
3	210	240	120	196,2	197,6	102	213,9	215,2	T _{cm} >T _c T _{im} >T _i
4	205	120	132	196,3	197,2	48	213,9	213,4	T _{cm} >T _c T _{im} <T _i
5	205	270	107	196,2	196,8	37	214	212,5	T _{cm} >T _c T _{im} <T _i
6	210	260	151	196,2	197,6	78	214,1	214,8	T _{cm} >T _c T _{im} >T _i
7	210	240	93	196,3	196,3	32	214,1	213,1	T _{cm} =T _c T _{im} <T _i
8	212,5	240	106	196,2	197	79	213,9	213,9	T _{cm} >T _c T _{im} =T _i

Таблица 2.

Температуры фазовых переходов $TiGaSe_2$, измеренные при различных условиях проведения эксперимента до и после изотермической выдержки образца в НС–фазе.

№	T, (К)	t ₁ , (мин)	t ₂ , (мин)	T _c , (К)	T _{cm} , (К)	t ₃ , (мин)	T _i ,(К)	T _{im} ,(К)	ΔT
1	110	120	81	105	105	14	113,3	115,3	T _{cm} =T _c T _{im} >T _i
2	110	300	55	105,1	104,5	27	113	113,7	T _{cm} < T _c T _{im} >T _i

Примечание к Таблицам 1,2: T-температура изотермической выдержки образца в НС-фазе, t₁-время изотермической выдержки в НС-фазе, t₂-время, затрачиваемое на нагрев образца от 77К до T_c, t₃-время, затрачиваемое на нагрев в интервале НС-фазы, ΔT -наблюдаемые сдвиги температур ФП С-НС фаза и НС-парафаза.

Таким образом, итог проведенных экспериментальных исследований $\epsilon(T)$ $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$ можно суммировать следующим образом: температуры ФП высокосимметричная параэлектрическая–НС фаза и НС–сегнетоэлектрическая С–фаза в обоих соединениях сильно чувствительны к предыстории образца в НС–фазе. В частности, осуществляя термозаполнение уровней прилипания в НС-фазе $TiInS_2$ и $TiGaSe_2$, а затем, осуществляя нагрев указанных соединений из глубины сегнетофазы с соответствующей скоростью, можно добиться как расширения, так и сужения температурного интервала устойчивости НС-фазы в обоих кристаллах. Заметим, что в данной работе, нам удалось зафиксировать шесть из восьми вариантов температурных сдвигов точек ФП при T_i и T_c, предсказанных теоретической моделью в части III данной статьи.

К сожалению, нам не удалось определить значение времени релаксации электронной подсистем τ_e , поскольку каких-либо данных, насколько нам известно, о кинетическом коэффициенте, концентрации электронов проводимости (дырок),

плотности состояний в зоне проводимости (в валентной зоне) $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ в литературе не имеется. Существуют только разрозненные и часто противоречивые данные об энергетической позиции уровней прилипания в запрещенной зоне $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ [41-44]. Тем не менее, на основе проведенных экспериментальных исследований, можно косвенно оценить порядок величины $\tau_c \sim 10^2$ мин.

С физической точки зрения, микромеханизм вышеуказанных закономерностей сводится к следующему. Согласно модели несобственных сегнетоэлектрических ФП с промежуточной по температуре НС-фазой, возникновение НС-волны модуляции сопровождается образованием полярных областей с взаимно противоположными направлениями локальной спонтанной поляризации, причем, среднее по периоду НС-волны модуляции значение спонтанной поляризации равно нулю [45, 46]. При приближении к T_c со стороны НС-фазы полярные области с взаимно противоположными направлениями спонтанной поляризации разделяются доменными стенками или фазовыми солитонами, причем ФП в С фазу осуществляется при непрерывном росте полярных областей за счет движения солитонов [45, 46]. С другой стороны, термоактивационное заполнение примесных уровней в НС-фазы сопровождается образованием ионизированных примесных центров (заряженных дефектов) в сегнетоэлектриках – полупроводниках. Взаимное влияние локальной спонтанной поляризации и локального электрического поля ионизированной примеси препятствует установлению термодинамического равновесия в реальном кристалле. В кристалле возникает метастабильное состояние и, как следствие, задержка или опережение в установлении периода равновесной структуры НС-волны модуляции. При увеличении (уменьшении) числа ионизированных центров требуется большая (меньшая) энергия для преодоления взаимодействия указанных локальных полей, что достигается увеличением (уменьшением) температурного интервала НС-фазы.

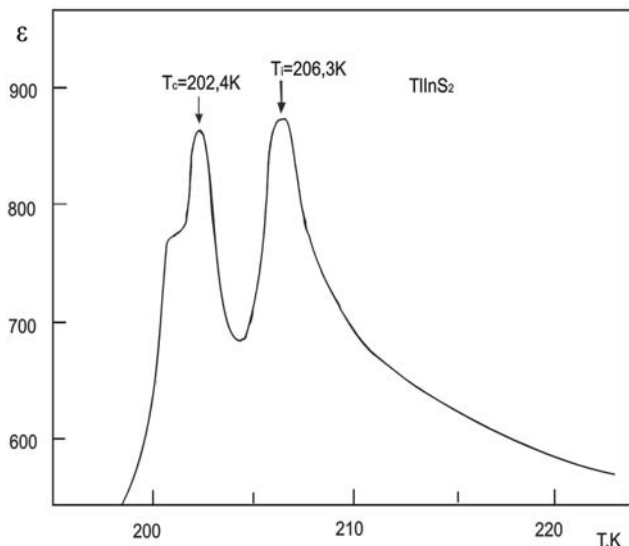


Рис.3.

Температурная зависимость ϵ , измеренная в режиме нагрева на образце $TlInS_2$, выбранного из другой технологической партии. Данные рис. соответствуют публикации [33].

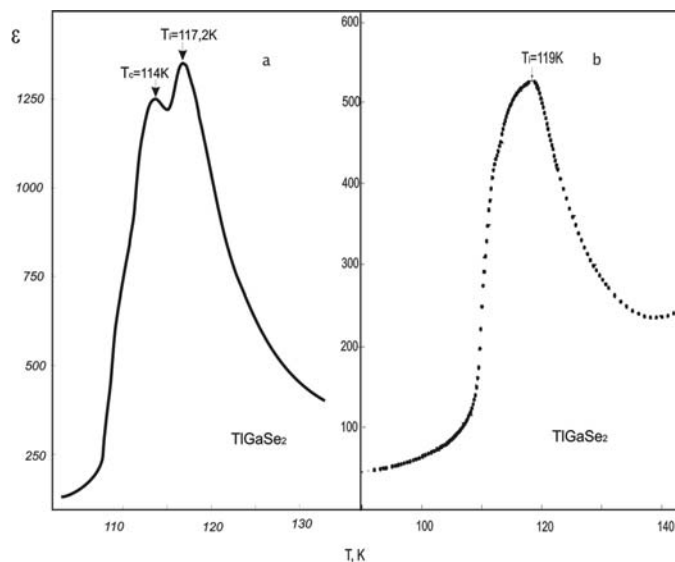


Рис.4.

Температурная зависимость ϵ , измеренная в режиме нагрева на образцах слоистых кристаллов $TlGaSe_2$, выбранных из разных технологических партий.

Наконец, результаты данной работы позволяют объяснить необычность в поведении $\varepsilon(T)$ некоторых образцов TlInS_2 и TlGaSe_2 , выбранных из разных технологических партий. Так, например, на Рис.3. и Рис.4а, представлены $\varepsilon(T)$ слоистых кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 , взятые из публикаций [33, 47]. Как видно из Рис.3 и Рис.4а, $\varepsilon(T)$ TlInS_2 характеризуется аномалиями, в виде максимумов, при $T_i=206,3\text{K}$ и $T_c=202,4\text{K}$, а соответствующие температурные точки структурных ФП для TlGaSe_2 - $T_i=117,2\text{K}$ и $T_c=114\text{K}$. Температурный интервал существования НС-фазы для указанных образцов TlInS_2 и TlGaSe_2 , соответственно, равен $3,9\text{K}$ и $3,2\text{K}$, что существенно отличается от литературных данных [21, 32÷40].

На Рис.4б приведена зависимость $\varepsilon(T)$ образца TlGaSe_2 , отличающаяся единственной аномалией при 119K . Опираясь на результаты данной работы можно предположить, что наличие в некоторых образцах TlInS_2 и TlGaSe_2 достаточно узкой по температуре НС-фазы, обусловлено тем, что в кристаллах указанного технологического качества имеется завышенное количество примесных центров, сильно изменивших параметры НС-фазы. Что касается образца TlGaSe_2 , $\varepsilon(T)$ которого показана на Рис.4б, то из-за сильного электрон-фононного взаимодействия в сегнетоэлектрике-полупроводнике TlGaSe_2 данного технологического качества, произошло слияние температур ФП при T_i и T_c т.е. в этой образце реализована точка Лифшица, разделяющая ФП непосредственно из высокотемпературной парафазы в сегнетоэлектрическую С фазу от ФП из парафазы в НС-фазу.

1. H.Hann, B.Wellman, *Naturwissenschaften*, **B4** H.2 (1967) 42.
2. T.J.Isaacs, T.D.Feichtner, *J.Solid State Chem.*, **14** (1975) 260.
3. T.J.Isaacs, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 5145.
4. G.D.Guseinov, A.N.Ramazanzade, E.M.Kerimova, M.Z. Ismailov, *Phys. Stat Sol.*, **22** (1967) 117.
5. G.D.Guseinov, E.Mooser, E.M. Kerimova, R.S. Gamidov, N.V. Alekseev, M.Z. Ismailov, *Phys. Stat Sol.*, **34** (1969) 33.
6. D. Muller, H. Hann. *Z. anorg. allg. chem.*, **38** (1978) 258.
7. С.Г.Абдуллаева, С.С.Абдинбеков, Г.Г.Гусейнов, *ДАН. Аз. ССР*, **36** №8 (1980) 34.
8. Б.С.Кульбушев, С.М.Зайцев, А.Ч.Мальсагов, *Изв. АН. ССР, Неорг. Матер.* **23** (1987) 511.
9. С.Б.Вахрушев, В.В.Жданов, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.А.Алиев, Р.М.Сардарлы, *Письма в ЖЭТФ*, **39** (1984) 245.
10. D.F.Mc Morrow, R.A.Cowley, P.D.Hatton, J.Banys, *J.Phys: Condens. Matter*, **2** (1990) 3699.
11. S.Özdemir, R.A.Suleymanov, E.Civan, *Sol. State Comm.*, **96** (1995) 757.
12. S.Özdemir, R.A.Suleymanov, K.R.Allakhverdiev, F.A.Mikhailov, E.Civan, *Sol. State Comm.*, **96** (1995) 821.
13. S.Özdemir, R.A.Suleymanov, E.Civan, T.Firat, *Sol. State Comm.*, **98** (1996) 385.
14. S.Özdemir, R.A.Suleymanov, *Sol. State Comm.*, **101** (1997) 309.
15. S.Özdemir, R.A.Suleymanov, M.Bucurgat, E.Bulur, *Turkish J. of Physics*, **23** (1999) 1013.
16. N.D.Akhmedzade, T.G.Mammadov, T.S.Mammadov, F.A.Mikhailov, M–H. Yu.Seyidov, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXI** № 2-5 (2001) 3.

17. T.G.Mammadov, T.S.Mammadov, F.A.Mikhailov, M-H.Yu.Seyidov, M.A.Nizametdinova, *Fizika (Azerbaijan)*, **6** №2 (2000) 3.
18. Т.Г.Мамедов, Ф.А.Микайлов, М.А.Низаметдинова, М-Г.Ю.Сеидов, *Сборник трудов III Международной конференции. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт – Петербург, (2002)* 192.
19. F.A.Mikhailov, K.R.Allakhverdiev, A.M.Kulibekov, N.Turetken, *Phase Transitions*, **67** (1998) 457.
20. F.A.Mikhailov, E.Basaran, E.Senturk, *Sol. State Comm.*, **122** (2002) 161.
21. V.P.Aliev, S.S.Babaev, T.G.Mammadov, M-H.Yu.Seidov, R.A.Suleymanov, *Sol. St. Comm.*, **128** (2003) 25.
22. Р.Ф.Мамин, Г.Б.Тейтельбаум, *ФТТ*, **30** (1988) 3536.
23. B.R.Gadjiev, M-H.Yu.Seidov, V.R.Abdurakhmanov, *Phys. Sol. State*, **38** (1996) 1.
24. B.R.Gadzhiev, M.Yu.Seidov, V.R.Abdurakhmanov, *Low. Tem. Phys.*, **21** (1995) 950.
25. Ф.М.Гашимзаде, Б.Р.Гаджиев, К.Р.Аллахвердиев, Р.М.Сардарлы, В.Я.Штейншрайбер, *ФТТ*, **27** (1985) 2286.
26. В.М.Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики, Наука, М.* (1979) 264.
27. В.А.Головко, *ФТТ*, **22** (1980) 2960.
28. Д.Г.Санников, *ФТТ*, **23** (1981) 953.
29. Д.Г.Санников, *Известия АН. ССР, серия физическая*, **49** (1985) 227.
30. Р.Ф.Мамин, *Письма в ЖЭТФ*, **58** (1993) 534.
31. Р.Ф.Мамин, *ФТТ*, **33** (1991) 2609.
32. K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, T.G.Mamedov, V.A.Sandler, Ya.N.Sharifov, *Ferroelectrics Let.*, **8** (1988) 125.
33. R.A.Suleymanov, M-H.Yu.Seidov, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, *Phys. Solid State*, **35** (1993) 177.
34. Р.А.Сулейманов, М-Г.Ю.Сеидов, Ф.М.Салаев, Т.С.Мамедов, *ФТТ*, **34** (1992) 1829.
35. F.M.Salaev, K.R.Allakhverdiev, F.Mikhailov, *Ferroelectrics*, **131**(1992) 167.
36. K.R.Allakhverdiev, T.G.Mamedov, T.S.Mamedov, M-H.Yu.Seidov, N.D.Akhmed-zade, *Low Temperature Physics*, **26** (2000) 56.
37. K.R.Allakhverdiev, N.Turetken, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, *Sol. St. Comm.*, **96** (1995) 827.
38. А.К.Абиев, Н.А.Бахышов, М.С.Гаджиев, *Изв. вузов. Физика*, **12** (1989) 84.
39. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, I. Sh.Sadykov, E.I.Mardukhaeva, T.A.Gabibov, *Sol. St. Comm.*, **77** (1991) 453.
40. H.D.Hochheimer, E.Gmelin, W.Bauhofer, Ch.VonShnering-Shwartz, H.G.Von Shnering, J.Ihringer, *W.Appel. Z. Phys.B – Condens Matter*, **73** (1988) 257.
41. А.Д.Бахышов, Л.Г.Мусаева, А.А.Лебедев, М.А.Якобсон, *ФТП*, **9** (1975) 1548.
42. А.Э.Бахышов, С.Р.Самедов, М.Беньямин, В.Э.Багиев, С.Булес, В.И.Таиров, *ФТП*, **17** (1983) 493.
43. А.М.Дарвиш, А.Э.Бахышов, В.И.Таиров, *ФТП*, **11** (1977) 780.
44. А.Д.Бахышов, Л.Гасанова, А.А.Лебедев, М.А.Якобсон, *Изв. АН ССР. Неорг. Матер.*, **13** (1977) 366.
45. Б.А.Струков, *Изв. АН ССР, серия физическая*, **51** (1987) 1717.
46. H.Z.Cummins. *Phys. Reports.*, **185** (1990) 211.
47. Р.К.Велиев, М-Г.Ю.Сеидов, Э.М.Керимова, Т.Г.Мамедов, *Неорг. матер*, **39** (2003) 805.

TlInS₂ VƏ TlGaSe₂ SEQNETOELEKTRİK–YARIMKEÇİRİCİLƏRİN NİSBƏTSİZ FAZADA İZOTERMİK SAXLANILMASI NƏTİCƏSİNDƏ FAZA KEÇİDLƏRİ TEMPERATURLARININ SÜRÜŞMƏSİ

**V.P.ALIYEV, S.S.BABAYEV, T.Q.MƏMMƏDOV, MİR-HƏSƏN YU.SEYİDOV,
R.A.SULEYMANOV, F.A.MİKAILOV**

TlInS₂ və TlGaSe₂ laylı kristallarının nisbətətsiz faza oblastında uzun müddət sabit temperaturda saxlanılmasının bu kristalların dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığına təsiri tədqiq edilmişdir. İlk dəfə olaraq paraelektrik - nisbətətsiz və nisbətətsiz – nisbətli seqnetoelektrik faza keçidləri temperaturlarının əksistiqamətdə sürüşməsi müşahidə olunmuşdur. Müşahidə olunmuş effekt TlInS₂ və TlGaSe₂ qeyri məxsusi seqnetoelektrik – yarımkeçiricilərin nisbətətsiz fazasında aşqar altsistemin nisbətətsiz – dalğa modulyasiyası ilə qarşılıqlı təsirinin əsas rol oynaması ilə əlaqədar olduğu fərz edilir.

**TEMPERATURE SLOPE OF PHASE TRANSITIONS IN FERROELECTRICS-
SEMICONDUCTORS TlInS₂ AND TlGaSe₂ AS A RESULT OF IZOTERMIC ENDURANCE IN
INCOMMENSURATE PHASE**

**V.P.ALIYEV, S.S.BABAEV, T.G.MAMEDOV, M–H.YU.SEIDOV, R.A.SULEYMANOV,
F.A.MIKAILOV**

By investigation of temperature dependence of dielectric constant (ϵ) of TlInS₂ and TlGaSe₂ layered crystals undergone to the durable time delay at the fixed temperature (annealing) in the region of incommensurate (IC) phase there have been found opposite in sign temperature slopes of phase transitions (PT): paraelectric – IC phase (T_i) and IC – commensurate (C) ferroelectric phase (T_c). It was suggested that observed effect was due to the fact that in IC – phase of unintsinsic ferroelectrics– semiconductors TlInS₂ and TlGaSe₂ there have been played an impotent role interactions of IC–modulation wave with impurity subsystem which charged state chances at the expense of thermoactivation filling (release) of traps during the annealing, respectively.

Редактор: Б.Аскеров