

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ И SS-ЭФФЕКТ В НЕСОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЕ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА – ПОЛУПРОВОДНИКА $TlInS_2$**

MIR-HASAN YU.SEYIDOV**, RAUF A.SULEYMANOV****,
Т.Г.МАММАДОВ**, С.С.БАБАЕВ**, Г.М.ШАРИФОВ**, В.Б.АЛИЕВА****

Department of Physics, Gebze Institute of Technology
41 400, Turkey, gebze, Kocaeli
Институт физики НАН Азербайджана**
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Приводятся результаты исследований эффекта термической памяти (ЭТП) и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) слоистого кристалла $TlInS_2$, нелегированного и допированного примесью La, в зависимости от интенсивности светового излучения и напряженности смещающего электрического поля, под воздействием которого осуществлялось предварительное охлаждение образцов, в широком интервале температур, включающем и точки структурных фазовых переходов. Показано, что освещение и постоянное электрическое поле существенно видоизменяют вид кривых ЭТП $TlInS_2$ и $\epsilon(T)$ $TlInS_2:La$ только в температурной области устойчивости несоизмеримой (INC) фазы. Для интерпретации полученных данных делается заключение о возможности индуцирования в кристаллах $TlInS_2$ электретного состояния при изотермической выдержке в INC-фазе - SS-эффект (self stimulation of electret state или коротко SS-эффект).

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые кристаллы $TlInS_2$, принадлежащие к семейству сегнетоэлектриков –полупроводников, весьма активно исследуется на протяжении нескольких десятилетий как модельные соединения для изучения фундаментальных проблем структурных фазовых переходов (неравновестные процессы в аперриодических системах), а также в связи с их ценными для технических приложений физическими свойствами [1-8].

Исследованию структуры слоистых кристаллов $TlInS_2$, температурному поведению их диэлектрических, пирозлектрических, оптических, акустических, термодинамических и других свойств в окрестности точек структурных фазовых переходов (ФП) посвящено огромное множество публикаций (см. например [1-8] и содержащиеся в них ссылки). Известно, что при комнатной температуре $TlInS_2$ кристаллизуется в моноклинной структуре, принадлежащей к пространственной группе (ПГ) симметрии C_{2h}^6 [9]. Методом дифракции нейтронов было установлено [10], что при $T_1 \sim 216K$ стабильная моноклинная кристаллическая модификация $TlInS_2$ трансформируется в INC–фазу, характеризуемую волновым вектором INC модуляции $\vec{k}_i = (\delta; \delta; 0.25)$ (где $\delta = 0.012$ -параметр несоизмеримости [10]), а при $T_c \sim 200K$ в соизмеримую (С) сегнетоэлектрическую фазу с учетверением периода элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c ($\vec{k}_c = (0; 0; 0.25)$). Согласно выводам феноменологической теории [11,12], вектор спонтанной поляризации в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе $TlInS_2$ должен быть ориентирован параллельно оси второго порядка, однако на опыте сегнетоэлектрическая поляризация в этих кристаллах регистрируется во всех направлениях в плоскости слоя.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ФП в $TlInS_2$, ПГ симметрии низкотемпературной С–фазы и сам механизм ФП в С–фазу на сегодняшний день окончательно не выяснены. Если структурные исследования соотносят низкотемпературную С–фазу $TlInS_2$ к фазе несобственного сегнетоэлектрика, то результаты ИК и КР исследований не согласуются с этими данными, так

как вблизи T_c наблюдается размягчение некоторых фононов в центре зоны Бриллюэна [13,14].

Как известно [15-22], характерный для сегнетоэлектриков с промежуточной INC-фазой эффект термической памяти (ЭТП) обусловлен новым 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 определённой стабилизированной температуре T_{ann} внутри интервала несоизмеримости. Причиной неравномерного распределения подвижных дефектов является модулированная волна поляризации с минимумами потенциала, расположенными в междоузлиях INC-сверхструктуры. Во время выдерживания образца при T_{ann} в этих местах 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 решётки) при температуре отжига. Если через некоторое время, меньшее времени релаксации наведенного метастабильного состояния, вновь пройти вблизи температуры T_{ann} , волна плотности дефектов, взаимодействуя с волной структурной модуляции, “захватывает” её, реализуя, таким образом, память предыдущего воздействия, т.е. появление слабых температурных аномалий физических свойств в окрестности T_{ann} . На диэлектрических характеристиках большинства сегнетоэлектрических кристаллов с промежуточной по температуре INC-фазой ЭТП обнаруживается характерной аномалией в виде перегиба на температурной зависимости относительного измерения диэлектрической постоянной $\Delta\epsilon/\epsilon$ (где $\Delta\epsilon = \epsilon_{ann}(T) - \epsilon(T)$), построенной на основе данных измерения кривых $\epsilon(T)$ до и после ($\epsilon_{ann}(T)$) выдержки образца при постоянной температуре в области несоизмеримой фазы, причем нулевое значение (память) $\Delta\epsilon/\epsilon$ должно иметь место при T_{ann} (см., например, вставку **a** к Рис.1.)

В наших последних работах [1-2,23-25] была обнаружена существенная трансформация кривой $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ при исследовании ЭТП в слоистых сегнетоэлектриках–полупроводниках $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ в присутствии внешних воздействий (электрическое поле, световое излучение). Было установлено также своеобразное проявление эффекта памяти в кристаллах $TlInS_2$ легированных фото- и электрически-активной примесью La. Стало ясным, что ЭТП в кристаллах типа $TlInS_2$ существенным образом зависит от эволюции INC-фазы в присутствии внешних воздействий.

В настоящей работе систематизируются все проявления ЭТП в кристаллах $TlInS_2$ и $TlInS_2:La$, и предлагается модель, объясняющая своеобразное проявление ЭТП в кристаллах типа $TlInS_2$ на основе нового эффекта – индуцирования электретьного состояния при изотермической выдержке в INC-фазе-SS-эффект (self stimulation of electret state или коротко SS - эффект).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Кристаллы для исследований выращены применением модифицированного метода Бриджмена–Стокбаргера (более подробно методика получения кристаллов $TlInS_2:La$ описана в [2,3]).

Аттестация образцов производилась с помощью EDX (energy dispersive X-ray analysis) микроанализа на сканирующем электронном микроскопе. EDX микроанализ, осуществленный при комнатной температуре, подтвердил формульный состав исследуемых образцов. Из данных EDX микроанализа также следует, что в образце $TlInS_2:La$ процентное содержание примеси La составляет

0.37at%. Кроме того, в структуре обоих образцов было обнаружено небольшое процентное содержание атомов фоновых примесей, таких как углерод, кислород и кремний, которые практически всегда присутствуют в структуре исследуемых кристаллов из-за особенностей их технологического роста.

Для исследования диэлектрических свойств TlInS_2 и $\text{TlInS}_2:\text{La}$ были изготовлены образцы в виде плоско-параллельных пластин толщинами $\sim 1\text{mm}$ и площадью поверхности $\sim 20\text{mm}^2$, с гранями, перпендикулярными кристаллографическим осям. На грани перпендикулярные оси b были нанесены проводящие электроды из суспензии на основе мелкодисперсного серебра в обоих образцах. Расстояние между электродами составляло $\sim 3\text{mm}$. Образцы во время измерений находились в объеме азотного оптического криостата, снабженного системой стабилизации температуры с точностью $\pm 0.05\text{K}$. Все измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-3}\text{bar}$.

Измерения диэлектрической проницаемости были выполнены с помощью автоматического цифрового моста переменного тока на частоте 1kHz в слабых измерительных полях (амплитуда измерительного поля составляла $\approx 10\text{V/cm}$). Относительная погрешность определения значения диэлектрической проницаемости была не более 0.2%.

Температурные зависимости ε определялись в режиме квазистационарного нагрева с линейной скоростью 1.5K/min . Температура образца измерялась медь – константановой термопарой, спай которой находился вблизи поверхности образца. Точность определения температуры составляла $\pm 0.01\text{K}$ во всем измеряемом интервале температур. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором с помощью нагревателя, вмонтированного в держатель образца. Перед каждым измерением образец предварительно нагревался до 300K .

Освещение образца производилось белым светом галогеновой лампы мощностью 100W . Интенсивность падающего на кристалл светового излучения варьировалась в пределах от 925mW/cm^2 до 1.34W/cm^2 . При проведении измерений предпринимались меры по обеспечению однородности освещения образца. Одновременно к кристаллу можно было подвести постоянное электрическое напряжение, изменяющееся в интервале от 0 до 500V .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для полноты картины восприятия необычных свойств $\text{TlInS}_2:\text{La}$ и с целью выяснения природы наблюдаемого эффекта в этом соединении целесообразно, прежде всего, привести экспериментальные данные, касающиеся ЭП в нелегированном кристалле TlInS_2 .

Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости номинально чистого (специально нелегированного) образца TlInS_2 показана на Рис.1. Как видно из Рис.1, кривая $\varepsilon(T)$ для образца TlInS_2 из данной технологической партии характеризуется двумя максимумами, температурные положения которых соответствуют точкам ФП в INC-фазу при $T_i=213.7\text{K}$ и $T_c=196.6\text{K}$.

Для удобства сопоставления на вставке *d* к Рис.1 представлены результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости данного образца до и после 5-часового отжига внутри INC-фазы при $T_{\text{ann}}=208\text{K}$. Видно, что ход кривой $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ заметно отличается от $\varepsilon(T)$ только лишь в области существования INC-фазы: начиная с температурной точки $\sim 196.7\text{K}$ вплоть до температуры отжига образца $\varepsilon_{\text{ann}}(T)$ проходит ниже кривой $\varepsilon(T)$, пересекает её в точке $T_{\text{ann}}=208\text{K}$ (память 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 С-фазе от 77К 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, (вставка *d* к Рис. 1.)

На вставке *a* к Рис.1 приведена зависимость $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ образца $TlInS_2$, построенная на основе вышеизложенных данных. Видно, что, во-первых, перегиб $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ охватывает практически весь температурный интервал существования INC-фазы (полученный результат является нетипичным и не согласуется с общепринятым поведением $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ для известных сегнетоэлектрических кристаллов с промежуточной по температуре INC-фазой [15-18]), и, во-вторых, профиль кривой $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ характеризуется заметной асимметрией относительно температуры $T_{ann}=208K$, причём амплитуда прогиба на низкотемпературном крыле кривой $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ почти в три раза больше, чем на высокотемпературном. Кроме того, $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ в температурной области $\sim 203\div 206K$ характеризуется нетривиальным поведением: в этом температурном интервале на кривой $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ наблюдается участок в виде “плато”, причём относительное изменение диэлектрической постоянной на этом участке составляет $\sim 0.8\div \sim 2\%$. Иными словами, образец $TlInS_2$ в результате 5-часовой изотермической выдержки при T_{ann} проявляет “память” к некоторому температурному интервалу, никак не обозначенному на кривой диэлектрической постоянной, измеренной как до, так и после многочасового отжига образца при $T_{ann}=208K$.

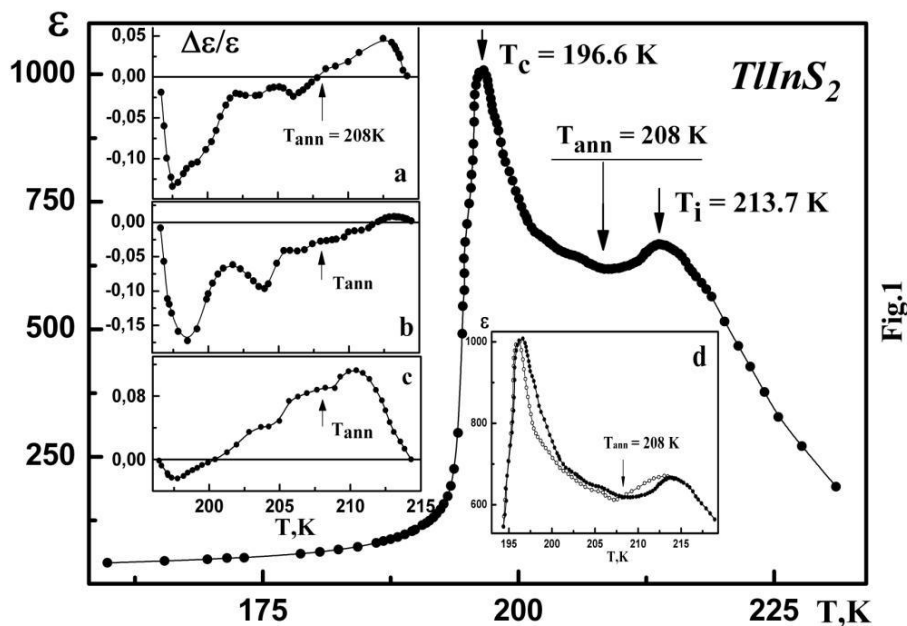


Рис.1.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $TlInS_2$, измеренные в режиме нагревания на частоте 1КГц. На вставках a,b,c-зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ для $TlInS_2$, построенные на основе данных измерения $\epsilon(T)$ до и после 5 часовой выдержки образца в темноте (вставка a) при $T_0=208K$, в условиях воздействия на кристалл смещающего электрического поля напряженностью 5кВ/см (вставка b) и воздействия на кристалл светового излучения (вставка c). Вставка d- температурные зависимости диэлектрической проницаемости данного образца до (темные) и после (светлые символы) 5-часового отжига кристалла при $T_0=208K$.

На вставке *b* к Рис.1 приведена зависимость для образца, полученная в условиях воздействия на кристалл поляризирующего электрического поля напряженностью 5кВ/см, приложенного в течении 5-часовой выдержки кристалла

при $T_{\text{ann}}=208\text{K}$. Как видно из этого рисунка, отжиг образца в присутствии смещающего электрического поля сводится к росту амплитуды прогиба на низкотемпературном крыле $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, к “стиранию” высокотемпературно-го крыла $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ и к смещению температурной точки, при которой $\Delta\varepsilon/\varepsilon=0$ на $\sim 4\text{K}$ в сторону более высоких температур по сравнению с T_{ann} . Из анализа экспериментальных данных видно, что “плато” на кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ в присутствии внешнего электрического поля превращается в небольшую аномалию с минимумом при $\sim 204\text{K}$.

На вставке *c* к Рис.1 показано поведение $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ в образце TlInS_2 , отожженном в течении 5 часов при $T_{\text{ann}}=208\text{K}$ в условиях подсветки образца излучением галогеновой лампы мощностью 100W . 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 $\Delta\varepsilon/\varepsilon=0$, на $\sim 8\text{K}$ в сторону более низких температур по сравнению с T_{ann} . При этом световое излучение почти на порядок подавляет амплитуду прогиба на низкотемпературном крыле $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$. Укажем, что контрольными измерениями, т.е. осуществляя длительный отжиг образца при различных температурах вне (как ниже T_c , так и выше T_i) температурных границ устойчивости INC-фазы, однозначно показано, что ЭТП регистрируется только после многочасовой изотермической выдержки образца внутри INC-фазы.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца $\text{TlInS}_2:\text{La}$, измеренная в режиме нагрева на частоте 1kHz в широкой области температур, включающей и точки структурных ФП, представлена кривой 1 на Рис.2 (более подробно диэлектрические свойства $\text{TlInS}_2:\text{La}$ и ЭТП INC-фазы в этом кристалле изучены в [2,3]). Как видно из Рис.2, кривая $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ характеризуется наличием ярко выраженных аномалий в виде максимумов, положения которых на температурной шкале соответствуют точкам при $T_i=215.6\text{K}$, $T=204\text{K}$ и $T_c=201.3\text{K}$. Как показано в [3], аномалия при 204K на кривой $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ обусловлена вкладом примесной подсистемы кристалла в диэлектрические свойства.

Результаты измерения $\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$, выполненные в режиме нагрева, при постоянной подсветке образца в процессе измерений различным по интенсивности белым светом, представлены на вставке *a* к Рис.2. Видно, что фотовозбуждение кристалла $\text{TlInS}_2:\text{La}$ светом интенсивности $925\text{mW}/\text{cm}^2$ (кривая 2 на вставке *a*), сопровождается изменением диэлектрической проницаемости кристалла, причем указанные изменения затрагивают только температурную области существования INC-фазы в кристалле. Обращает на себя внимание и то, что до температуры $\sim 206\text{K}$ $\varepsilon(T)$ фотовозбужденного образца $\text{TlInS}_2:\text{La}$ расположена ниже кривой $\varepsilon(T)$, измеренной в темноте, в то время как выше температуры $\sim 206\text{K}$, $\varepsilon(T)$ кристалла, полученная в присутствии освещения, проходит выше $\varepsilon(T)$ неосвещенного образца. Повышение интенсивности света до $1.14\text{W}/\text{cm}^2$ и $1.35\text{W}/\text{cm}^2$ (кривые 3 и 4 на вставке *a*, соответственно) сопровождается не только изменением амплитудных значений максимумов диэлектрической проницаемости образца $\text{TlInS}_2:\text{La}$ на свету, но и существенным видоизменением формы кривой $\varepsilon(T)$ в температурном интервале устойчивости INC-фазы. Из проведенных исследований также следует, что зависимости $\varepsilon(T)$, измеренные на свету (кривые 3 и 4), вновь пересекают аналогичную кривую неосвещенного образца $\text{TlInS}_2:\text{La}$ при $\sim 206\text{K}$. Кроме того, если на кривой $\varepsilon(T)$, исследованной при постоянной подсветке образца светом интенсивностью $1.14\text{W}/\text{cm}^2$ (кривая 3), максимум в окрестности 204K трансформи-

руется в аномалию в виде плато, то свет интенсивностью $1.35\text{W}/\text{cm}^2$ приводит к полному “стиранию” указанной аномалии (кривая 4). Из вставки *a* к Рис.2 также видно, что абсолютное значение максимума диэлектрической проницаемости кристалла $\text{TlInS}_2:\text{La}$ в окрестности ФП в С-фазу под действием света интенсивностью $1.14\text{W}/\text{cm}^2$ и $1.35\text{W}/\text{cm}^2$ понижается до ~ 946 и ~ 894 с существенным размытием максимума на кривой $\epsilon(T)$ при световом возбуждении $1.35\text{W}/\text{cm}^2$, а температурное положение указанной аномалии смещается в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичной особенностью на $\epsilon(T)$, исследованной в темновом режиме, и регистрируется при $\sim 201.1\text{K}$ и $\sim 202\text{K}$, соответственно. Из сравнения кривых на врезке *a* к Рис.2 следует, что световое излучение интенсивностью $1.14\text{W}/\text{cm}^2$ и $1.35\text{W}/\text{cm}^2$ активно влияет также на величину и температурное положение аномалии $\epsilon(T)$ в точке ФП в INC-фазу: при уровне освещенности исследуемого образца $1.14\text{W}/\text{cm}^2$ аномалия при T_i на кривой $\epsilon(T)$ регистрируется при $\sim 214.5\text{K}$, а при интенсивности света $1.35\text{mW}/\text{cm}^2$ указанная аномалия несколько размывается, уменьшается по величине до ~ 880 и наблюдается в окрестности $\sim 213.8\text{K}$.

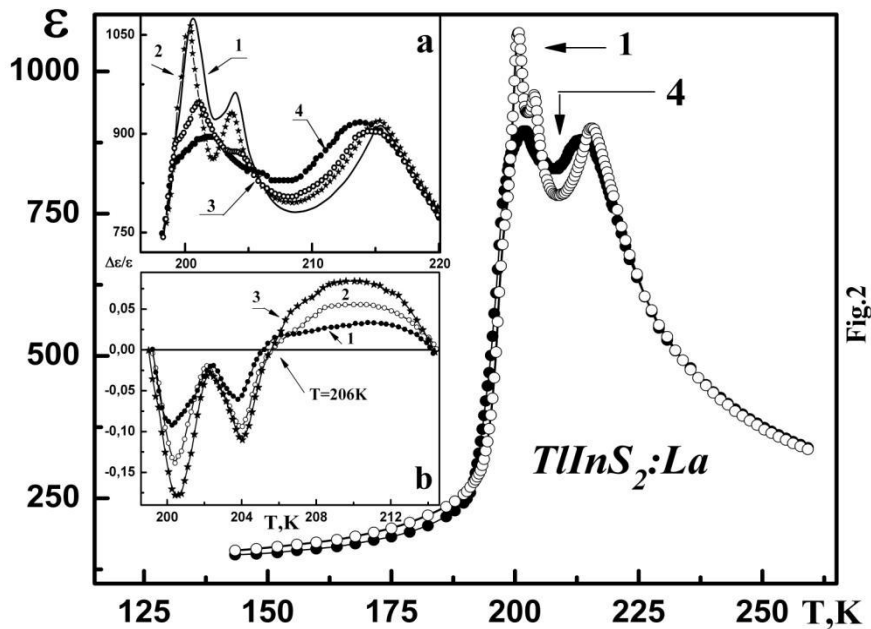


Рис.2.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{TlInS}_2:\text{La}$, измеренные на частоте 1КГц в темноте (кривая 1) в режиме нагрева и при непрерывной подсветке белым светом интенсивностью $1,35\text{Вт}/\text{см}^2$. На вставке *a* - $\epsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ при непрерывной подсветке образца белым светом различной интенсивности: $925\text{мВт}/\text{см}^2$ (кривая 2), $1,14\text{Вт}/\text{см}^2$ (кривая 3), $1,35\text{Вт}/\text{см}^2$ (кривая 4). На вставке *b*-зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ при тех же условиях.

На Рис.3 показаны зависимости $\epsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$, полученные в режиме нагрева кристалла на частоте измерительного поля 1kHz после предварительного охлаждения образца в темноте от комнатной температуры до 77K в присутствии различного по интенсивности внешнего поляризующего электрического поля. Как видно из врезки *a* к Рис.3, кривые $\epsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ демонстрируют существенные изменения в зависимости от величины постоянного электрического поля, в присутствии которого осуществлялось предварительное охлаждение образца, причем указанные изменения наблюдаются только лишь в температурной области $\sim 200\div 206\text{K}$. Видно, что после предварительной поляризации кристалла внешним электрическим полем $\sim 200\text{В}/\text{см}$ (кривая 2 на врезке *a* к Рис.3), диэлектрическая аномалия, соответствующая сегнетоэлектрическому ФП в С-фазу, трансформиру-

ется от резкого пика в несколько размытый, колоколообразный максимум, регистрируемый при температуре $\sim 202\text{K}$. Кроме того, небольшой максимум на кривой $\epsilon(T)$ $TlInS_2:La$ при $\sim 204\text{K}$ трансформируется в аномалию в виде плато. Температурная зависимость ϵ образца $TlInS_2:La$, измеренная сразу после его предварительной поляризации постоянным электрическим полем $\sim 400\text{V/cm}$ (кривая 3), $\sim 1\text{kV/cm}$ (кривая 4) и $\sim 2\text{kV/cm}$ (кривая 5) характеризуется ещё большим подавлением максимума на кривой $\epsilon(T)$ в точке ФП в сегнетоэлектрическую S -фазу (амплитудные значения ϵ на кривых 1 и 5 отличаются в ~ 1.5 раза) и своеобразной “перекачкой” вклада процессов, формирующих максимум диэлектрический постоянной при $T_c \sim 201\text{K}$ на кривой $\epsilon(T)$ неполяризованного образца, в аномалию при $\sim 202.3\text{K}$ в случае предварительной поляризации кристалла. Укажем, что с ростом амплитуды поляризующего внешнего поля зависимость $\epsilon(T)$ в окрестности $\sim 204\text{K}$ становится практически монотонной: на кривой $\epsilon(T)$, измеренной после предварительной поляризации кристалла внешним полем $\sim 1\text{kV/cm}$ (кривая 4) и $\sim 2\text{kV/cm}$ (кривая 5), проявляется лишь слабо выраженный след вышеупомянутого максимума при $\sim 204\text{K}$. Важно также отметить, что диэлектрическая проницаемость исследуемого кристалла в температурном регионе $\sim 206 \div \sim 216\text{K}$, а также во всем остальном исследованном температурном интервале вне области устойчивости INC -фазы, не чувствительна к смещающему электрическому полю, под действием которого осуществлялось предварительное охлаждение образца.

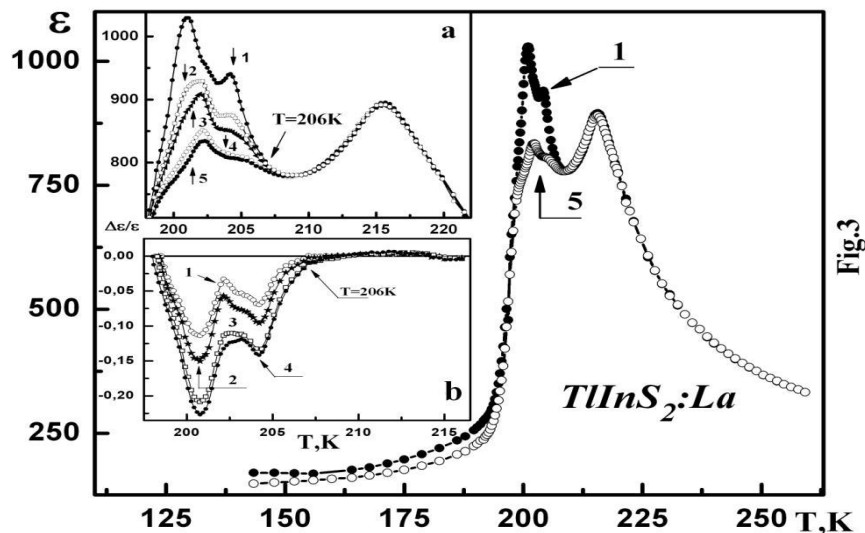


Fig.3

Рис.3.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (вставка а) и $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ (вставка б) $TlInS_2:La$, измеренные в темноте на частоте 1Kгц в режиме нагревания после предварительного охлаждения образца в темноте от 300K до 77K при различных внешних постоянных поляризующих электрических полях: кривая 1- без предварительной поляризации образца внешним смещающим полем; кривые 2, 3, 4, 5- после предварительной поляризации напряженностью 200V/cm , 400V/cm , 1kV/cm , 2kV/cm , соответственно.

На вставках **б** к Рис.2 и Рис.3 приведены кривые $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$, где $\Delta\epsilon = \epsilon^*(T) - \epsilon(T)$, а $\epsilon^*(T)$ - температурная зависимость диэлектрической проницаемости $TlInS_2:La$, полученная либо при постоянной подсветке образца в процессе измерений белым светом, либо же после предварительного охлаждения образца в темноте в присутствии внешнего электрического поля, построенные на основе вышеизложенных данных. Видно, что кривые $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ на вставках **б** к Рис.2 и Рис.3 обладают формой, характерной для ЭТП INC -фазы (Рис.1), хотя указанные кривые получены без применения процедуры длительной изотермической выдержки

образца внутри интервала несоизмеримости. Кроме того, отчетливо прослеживается корреляция между кривыми на вставках **b** к Рис.2 и Рис.3 с кривыми $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, представленными на Рис.1 и связываемыми с ЭТП в нелегированном образце $TlInS_2$: трансформация вышеуказанных кривых под действием света и постоянного электрического поля происходит аналогично. Фактически это означает, что и реальное состояние кристалла $TlInS_2:La$ существенно зависит от его предыстории в температурном интервале устойчивости INC-фазы. Обращает на себя внимание общая особенность всех кривых $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, представленных на вставках **b** к Рис.2 и Рис.3, а именно, $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)=0$ при одной и той же температуре 206К, которая, формально, может быть рассмотрена как температура, при которой кристалл проявляет память к некой своей предыстории. Наконец, отметим, что вышеуказанные особенности, свойственные кристаллу $TlInS_2:La$, существенно отличаются от ЭТП INC-фазы, подробно исследованном на этом образце в [2]: ЭТП на $TlInS_2:La$ регистрируется только в случае, если многочасовая термостабилизация образца внутри INC-фазы осуществляется при температурах, выбранных из интервала $\sim 202\div 206K$.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, показанные на вставках к Рис.1–Рис.3 зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ для нелегированного кристалла $TlInS_2$ ($\Delta\varepsilon=\varepsilon_{ann}(T)-\varepsilon(T)$), где $\varepsilon_{ann}(T)$ - температурная зависимость диэлектрической проницаемости $TlInS_2$, полученная после выдержки образца при постоянной температуре в области несоизмеримой фазы) и для $TlInS_2:La$ ($\Delta\varepsilon=\varepsilon^*(T)-\varepsilon(T)$, где $\varepsilon^*(T)$ - температурная зависимость диэлектрической проницаемости $TlInS_2:La$, полученная либо при постоянной подсветке образца, либо же после охлаждения образца в темноте в присутствии внешнего электрического поля), весьма схожи как качественно, так и количественно. Это с очевидностью указывает на сходность механизмов, определяющих диэлектрические свойства образцов в INC-фазе как после многочасовой стабилизации температуры нелегированного образца $TlInS_2$ внутри INC-фазы в присутствии света и постоянного электрического поля, так и при измерениях $\varepsilon(T)$ $TlInS_2:La$ под действием света или же после предварительного охлаждения образца под воздействием смешивающего электрического поля. Ниже мы попытаемся раскрыть причины такой схожести.

Как известно физическая природа ЭТП INC-фазы [1,2,19-23] связана с динамикой (подвижностью) доменоподобных границ (солитонных стенок), формирующих вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла внутри INC-фазы. Наблюдаемое на опыте уменьшение величины $\varepsilon_{ann}(T)$ в низкотемпературной окрестности T_{ann} по сравнению с $\varepsilon(T)$ неотожжённого образца обусловлено жёсткостью квазидоменных границ из-за их пиннинга (т.е. уменьшения подвижности) на DDW. Рост $\varepsilon_{ann}(T)$ в высокотемпературной окрестности T_{ann} по сравнению с $\varepsilon(T)$ неотожжённого образца связан с тем, что квазидоменные стенки срываются с “прикалывающих” 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 T_{ann} , поскольку лабильность квазидоменных границ по разные стороны от T_{ann} существенно различна.

Предположим теперь, что в ходе термической обработки кристалла при T_{ann} в его объёме может возникнуть устойчивое внутреннее электрическое поле с достаточно большим временем релаксации [2,23] из-за “замораживания” в кристалле объемнозарядной поляризация - обратное поле термоэлектрета в

общепринятой терминологии [26,27]. В пользу этой гипотезы свидетельствуют некоторые экспериментальные факты [1,2,23-25]. Строго говоря, мы, по существу, указываем на возможность существования нового эффекта – возникновения электрентного состояния при изотермической выдержке образца в INC-фазе. Назовем этот эффект предварительно SS-эффектом. Если такой эффект существует, то становятся понятными все описанные выше экспериментальные результаты.

Действительно, многочасовая изотермическая выдержка TlInS₂ при T_{ann} в присутствии поляризующего внешнего электрического поля усиливает внутреннее поле термоэлектрета. При этом подвижность квазидоменных границ уменьшается настолько, что практически стирается высокотемпературный прогиб в поведении $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$, обусловленный относительно свободным движением доменных границ стенок под действием внешнего измерительного поля. Очевидно, что температура, при которой $\Delta\epsilon/\epsilon$ обращается в нуль должна в этом случае сместиться в сторону более высоких температур по сравнению с T_{ann} (вставка **b** на Рис.1). Длительный отжиг TlInS₂ при T_{ann} в присутствии светового излучения экранирует внутреннее электрическое поле термоэлектрета фотоиндуцированными носителями заряда. При этом плотность квазидоменных стенок (солитонов) резко уменьшится, а их подвижность существенно возрастет, в результате чего заметно усилится высокотемпературное крыло отклика $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$, а температурная точка при которой $\Delta\epsilon/\epsilon$ обращается в нуль сместится в сторону более низких температур по сравнению с T_{ann} (вставка **c** на Рис.1).

Результаты диэлектрических измерений, выполненных на кристаллах TlInS₂:La при предварительной поляризации образца постоянным электрическим полем, однозначно свидетельствуют о наличии в составе TlInS₂:La неких диполей, способных ориентироваться под действием внешнего электрического поля. Формирование диполей в структуре TlInS₂:La может быть связано с термолокализацией носителей на примесях La, либо же на дефектах, образованных их присутствием. Поскольку наведенная внешним электрическим полем особенность в поведении $\epsilon(T)$ TlInS₂:La обнаруживается только лишь в температурной области ~200÷206К (см. вставку **a** к Рис.3), то активизация уровней прилипания (ловушек) с изменением температуры и связанное с этим процессом появление локальных электрических полей вокруг указанных примесных центров, должно иметь место именно в этом температурном регионе. По всей видимости, внутренние локальные электрические поля, случайно распределенные по величине и направлению в объеме исследуемого материала при образовании поляризованных состояний за счет термолокализации зарядов на примесных центрах в области ~200÷206К, ориентируются в процессе предварительного охлаждения образца во внешнем электрическом поле. Последующая запись кривой $\epsilon(T)$ TlInS₂:La в режиме нагрева происходит уже в присутствии индуцированного вышеописанным способом, внутреннего смещающего электрического поля.

Укажем теперь на возможный механизм, объясняющий высокую чувствительность $\epsilon(T)$ кристалла TlInS₂:La к освещению в области устойчивости INC-фазы. Как следует из вставки **b** к Рис.2, увеличение амплитуды прогиба на низкотемпературной части кривой $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ связана с тем, что движение доменных стенок (фазовых солитонов) становится более вязким при фотовозбуждении кристалла TlInS₂:La белым светом. Замедление динамики доменных границ при световом облучении исследуемого кристалла означает, что фотоактивизация локальных центров La сопровождается возникновением в кристалле внутреннего электрического поля - внутреннего поля фотоэлектрета. Увеличение интенсивности падающего на кристалл светового излучения, по сути, эквивалентно росту

внутреннего поля фотоэлектрета, что и находит свое отражение на кривых $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$. При удалении от температурной точки 206К в сторону более высоких температур вышеизложенный механизм поляризации кристалла во внутреннем поле фотоэлектрета вымораживается (выключается). Характер наблюдаемых изменений на высокотемпературной части кривой $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$ $\text{TlInS}_2:\text{La}$ (вставка **b** к Рис.2) свидетельствует о том, что рост интенсивности светового возбуждения сопровождается все более усиливающимся движением квазидоменных границ (или их все большим освобождением от пиннига) под действием внешнего переменного поля в процессе измерений $\varepsilon(T)$. Происходит это благодаря экранировке солитонных стенок свободными носителями заряда в INC-фазе. Из приведенных экспериментальных данных также следует, что свойства INC-фазы в TlInS_2 от T_c до 206К и от 206К до T_i существенно различны. Не исключено, что в температурном регионе $T_c \div T_i$ INC-фаза в TlInS_2 представляет собой последовательность двух чередующихся несоизмеримостей, отличающихся друг от друга топологическим устройством фазовых солитонов, как это было предположено в [11,12].

Таким образом, становится ясным схожесть кривых $\Delta\varepsilon/\varepsilon(T)$, зарегистрированных, с одной стороны, в нелегированном кристалле TlInS_2 после выдержки образца при постоянной температуре в области несоизмеримой фазы и, с другой стороны, в $\text{TlInS}_2:\text{La}$ без применения процедуры многочасовой выдержки образца внутри INC-фазы, полученными либо при постоянной подсветке образца, либо же после охлаждения образца в темноте в присутствии внешнего электрического поля. По существу, в кристалле $\text{TlInS}_2:\text{La}$ роль электретного состояния, возникающего в нелегированном кристалле TlInS_2 при изотермической выдержке в INC-фазе, играют поляризованные ионы La. Другими словами, процессы, происходящие в специально нелегированном кристалле TlInS_2 при многочасовой выдержке образца в области INC-фазы нам удалось “про моделировать” с помощью электро – и фото-активного зонда - примеси La в $\text{TlInS}_2:\text{La}$. Итак, INC-фаза в нелегированных кристаллах TlInS_2 в результате изотермического отжига образца внутри INC-фазы становится электрически активной и сохраняет это свойство достаточно долгое время.

В заключение необходимо вернуться к самой возможности существования SS-эффекта, поскольку именно на нем основана интерпретация всех приведенных выше экспериментальных данных. Прежде всего, нам неизвестны какие-либо данные, свидетельствующие о возможности возникновения полярного (электретного) состояния после выдержки кристалла внутри INC-фазы. Мы полагаем, что такой эффект возможен лишь в том случае, если в наших кристаллах INC-фаза обладает еще и свойствами, присущими волне зарядовой плотности. Хотя это утверждение и нуждается в особом доказательстве, многие экспериментальные данные, полученные в наших последних исследованиях, преимущественно на кристаллах TlGaSe_2 [28-30], не противоречат такому утверждению. Мы намерены привести подробные доказательства существования SS-эффекта в отдельной статье.

Работа выполнена при частичной поддержке совместного гранта Национальной Академии Наук Азербайджана и Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований.

1. S.S.Babaev, E.Basaran, T.G.Mammadov, F.A.MikhailovA, F.M.Salehli, M-H.Yu.Seyidov, A.Suleymanov, *J.Phys.: Condens. Matter.*, **17** (2005) 1985.
2. M-H.Yu.Seyidov, R.A.Suleymanov, F.Salehli, C.C.Бабаев, Т.Г.Мамедов, Наджафов, Г. Г.М.Шарифов, *ФТТ*, **51** (2009) 533

3. M.-H. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, C.C. Бабаев, Т.Г. Мамедов, Наджафов, Г.М. Шарифов, *ФТТ*, **51** (2009) 250
4. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микаилов, *ФТТ*, **35** (1993) 348.
5. К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов, *ФНТ*, **26** (2000) 76.
6. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Т.С. Мамедов, *ФТТ*, **34** (1992) 1829.
7. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, *ФТТ*, **33** (1991) 1797.
8. Ю.В. Илисавский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов. *ФТТ*, **33** (1991) 104.
9. D. Muller, H. Hahn, *Z. Annorg. Allg. Chem.*, **438** (1976) 268.
10. С.Б. Вахрушев, В.В. Жданов, Б.Е. Квятковский и др., *Письма в ЖЭТФ*, **39** (1984) 245.
11. Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов, *ФТТ*, **38** (1996) 3.
12. Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов, *ФНТ*, **21** (1995) 1241.
13. Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, B.S. Kulbuzhev at all., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **153** (1989) 529.
14. K.R. Allakhverdiev, S.S. Babaev, M.M. Tagiev at all. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **152** (1989) 317.
15. P. Lederer, J.P. Jamet, G. Montambaux, *Ferroelectrics*, **66** (1986) 55.
16. J.P. Jamet, *Phase Transitions*, **11** (1988) 335.
17. J.P. Jamet, P. Lederer, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **44** (1983) 257.
18. P. Lederer, G. Montambaux, J.P. Jamet, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **48** (1984) 627.
19. В.В. Гладкий, В.А. Кириков, *Кристаллография*, **34** (1989) 393.
20. В.В. Гладкий, В.А. Кириков, И.С. Иванова, *ФТТ*, **37** (1995) 1779.
21. Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмытько, *Письма в ЖЭТФ*, **59** (1994) 171.
22. И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов, *Кристаллография*, **43** (1998) 680.
23. М.Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, С.С. Бабаев и др., *ФТТ*, **50** (2008) 105.
24. M.-H. Yu. Seyidov, Y. Sahin, D. Erbahar, R.A. Suleymanov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203** (2006) 3781.
25. M.-H. Yu. Seyidov, E. Coskun, Y. Sahin, R.A. Suleymanov, *Semic. Sci. Tech.*, **21** (2006) 171.
26. В.М. Фридкин, *Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука*, (1976) 408.
27. В.М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука*, (1979) 284.
28. M.-H. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, E. Yakar, N.A. Abdullaev, T.G. Mammadov, *J. Phys. Chem. Solids*, **68** (2008) 2544.
29. M.-H. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, E. Yakar, *J. Appl. Phys.*, № 023532 (2009) 106.
30. M.-H. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, E. Yakar, N.A. Abdullaev, T.G. Mammadov, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) (article in press).

**TlInS_2 SEGNETOELEKTRİK YARIMKEÇİRİCİ KRİSTALININ NİSBƏTSİZ FAZASINDA
YADDAŞ EFFEKTİ VƏ SS-EFFEKTİ
MİR-HƏSƏN YU. SEYİDOV, RAUF A. SULEYMANOV, T. Q. MƏMMƏDOV
S.S. BABAYEV, Q.M. ŞƏRİFOV, V.B. ƏLİYEVƏ**

TlInS_2 və $\text{TlInS}_2:\text{La}$ laylı kristalların termik yaddaş effekti (TYE) və dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) temperatur asılılığı, müxtəlif intensivlikli işıqın və xarici elektrik sahəsinin təsiri altında soyudulduqdan sonra struktur faza keçidləri də daxil olmaqla geniş temperatur oblastında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, işıq və sabit elektrik sahəsinin təsiri ilə TlInS_2 və $\text{TlInS}_2:\text{La}$ kristallarının nisbətsiz fazanın (NF) yalnız dayanıqlı oblastında TYE-nin əyrisi formasını dəyişir. Təcrübi nəticələri izah etmək üçün NF-fazada izotermik saxlama zamanı TlInS_2 kristalında elektret halın yaranması (SS-effekti) imkanının olması fərz edilir.

**THERMAL MEMORY EFFECT AND SS-EFFECT IN THE INCOMMENSURATE PHASE OF
FERROELECTRIC-SEMICONDUCTOR TlInS_2
MIR-HASAN YU. SEYIDOV, RAUF A. SULEYMANOV, T.G. MAMMADOV, S.S. BABAYEV,
G.M. SHARIFOV, V.B. ALIYEVA**

It has been presented the results of the investigations of the thermal memory effect (TME) and temperature dependencies of the dielectric permeability of the layered crystal TlInS_2 undoped and doped by La atoms depending on intensity of light radiation and intensity of a biasing electric field under of which were carried out preliminary cooling of the crystals in wide temperature interval including the structural phase transitions. It has been shown that light and the constant electric field essentially change appearance of the TME in TlInS_2 and $\epsilon(T)$ in $\text{TlInS}_2:\text{La}$ only in the temperature range of the incommensurate phase (INC). For the interpretation of gained results it has been concluded about possibility of assignments of indices electret states at isothermal annealing inside INC phase – SS-effect (self stimulation of electret state или коротко SS - эффект).
Редактор: Т. Керимова