Ионная проводимость и диэлектрическая релаксация в кристаллах TIGaTe₂, облученных *у*-квантами

© Р.М. Сардарлы[¶], О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов[∗], Ф.Т. Салманов, Н.А. Алиева, Р.Ш. Агаева

Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан, * Институт физика Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 3 апреля 2012 г. Принята к печати 9 апреля 2012 г.)

Исследованы эффект переключения, полевые и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов TlGaTe₂, подвергнутых *у*-облучению в различных дозах. При сравнительно низких электрических полях в кристаллах наблюдается явление порогового переключения с *S*-образной вольт-амперной характеристикой, содержащей участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. В области критических напряжений наблюдаются осцилляции тока и напряжения, а также наложенная на них модуляция. Обсуждаются возможные механизмы переключения, ионной проводимости, неупорядоченности и электрической неустойчивости в кристалле TlGaTe₂.

1. Введение

Кристаллы TlGaTe₂ привлекают внимание в связи с особенностями кристаллической структуры, а именно с явно выраженной цепочечной (волокнистой) структурой. Слабые связи между волокнами приводят к тому, что такая структура оказывается склонной к дефектности. Так, даже в монокристаллах этого класса соединений концентрация неконтролируемых дефектов может доходить до 10^{20} см⁻³. При этом электропроводность имеет прыжковый характер, аналогично наблюдаемому в аморфных или сильно разупорядоченных кристаллах, и хорошо описывается в рамках приближения Мотта.

В предыдущих публикациях [1-4] было показано, что в кристаллах TlGaTe₂ выше температуры $T = 300 \, \mathrm{K}$ проводимость носит преимущественно ионный (суперионный) характер. Было сделано предположение, что ответственным за суперионную проводимость являются ионы Tl⁺, диффундирующие по вакансиям в подрешетке таллия между наноцепочками (nanofibers) $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^{-}$. Был установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Релаксаторами в кристаллах TlGaTe2 при переходе в суперионное состояние, по нашей версии, являются диполи Tl⁺-цепочки (Ga³⁺Te₂²⁻)⁻, возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки и прыжков ионов T1⁺ из одного локализованного состояния на другое. Обнаружен эффект индуцированного полем перехода кристалла TlGaTe₂ в суперионное состояние.

Исследования температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ [5], измеренной в обеих геометриях эксперимента (параллельно и перпендикулярно цепочкам, соответственно σ_{\parallel} и σ_{\perp}) в области T = 90-300 К, и вольт-амперные характеристики (ВАХ) монокристаллов TlGaTe₂ показали, что зависимость $\sigma(T)$ в омической области ВАХ имеет прыжковый характер и описывается в приближении Мотта. Исследования ВАХ кристаллов TlGaTe₂, подвергнутых различным дозам *γ*-облучения, в области более резкого роста тока показали, что эта область ВАХ описывается в рамках термополевого эффекта Пула–Френкеля.

В представленной работе исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости, $\varepsilon(T)$, тангенса угла потерь, tg $\delta(T)$, и электропроводности кристалла TlGaTe₂ при различных напряженностях электрического поля и дозах γ -облучения.

2. Методика эксперимента

Образцы соединения TlGaTe₂ синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99.99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Приготовленные для исследования свежесколотые образцы, в которых тетрагональная ось с кристалла ориентирована в плоскости скола, имели прямоугольный вид. Для измерений температурных зависимостей электропроводности кристаллов TlGaTe₂ были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования электропроводности проводились с использованием цифрового измерителя иммитанса Е7-20 в интервале температур T = 100 - 450 К. Амплитуда измерительного поля не превышала 1 В/см. После предварительных измерений tg $\delta(T)$ и $\varepsilon(T)$ образцы подвергались воздействию у-облучения от стандартного источника излучения ⁶⁰Со. Доза облучения накапливалась постепенно в каждом из исследованных образцов посредством последовательных экспозиций у-воздействия до величины 250 Мрад.

[¶] E-mail: sardarli@yahoo.com

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости электропроводности $\sigma_{\parallel}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ исходных образцов и облученных γ -квантами кристаллов TlGaTe₂ приведены на рис. 1, *a*, *b*.

Известно, что γ-облучение кристаллов приводит к образованию радиационных дефектов в виде вакансий, межузельных атомов, а также различного типа ком-



Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ TlGaTe₂ параллельно тетрагональной оси *с* кристалла (*a*) и перпендикулярно ей (*b*), Доза γ -облучения, Мрад: 1 - 0, 2 - 100, 3 - 150, 4 - 200, 5 - 250. На вставках зависимости $\ln(\sigma T)$ от 1000/T для исходного образца (1) и облученного дозой 100 Мрад (2).

Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 5



697

Рис. 2. Частота релаксационного максимума тангенса угла диэлектрических потерь как функция обратной температуры для $TlGaTe_2$: измерения перпендикулярно (1) и параллельно (2) тетрагональной оси *с* кристалла.

плексов дефектов, взаимодействующих между собой и с химическими примесями.

Как видно из рис. 1, a, при измерениях параллельно тетрагональной оси c кристалла с ростом дозы облучения до 100 Мрад наблюдается рост проводимости. Доминирующую роль в этих процессах играют дефекты ионизационного типа (заряженные дефекты), которые возникают в результате облучения γ -квантами. Таким образом, наблюдается радиационно-стимулированное залечивание структурных дефектов, приводящее к росту электрической проводимости кристалла. Дальнейший рост дозы облучения приводит к уменьшению проводимости, что, по всей видимости, связано с увеличением дефектности кристаллической структуры под действием γ -квантов. Доза в 100 Мрад является критической, после которой проводимость кристалла TlGaTe₂ начинает уменьшаться.

При измерении электропроводности в направлении, перпендикулярном тетрагональной оси c кристалла TlGaTe₂, с ростом дозы облучения наблюдается монотонное уменьшение проводимости во всей температурной области измерений (рис. 1, b).

На вставках к рис. 1, *а* и *b* приводятся температурные зависимости в координатах $\ln(\sigma T) - 1000/T$. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в соответствии с уравнением [6,7] для случая ионной проводимости:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E^a / kT), \qquad (1)$$

где ΔE^a — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Такой характер электрической проводимости указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры [6,7].

На рис. 2 приводятся зависимости частот максимального значения тангенса угла потерь (f_{max}) от тем-

пературы для кристалла TlGaTe₂ (в двух геометриях измерений — перпендикулярно тетрагональной оси *с* кристалла и параллельно ей).

Ранее в [1] были приведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь соединения TlGaTe2 для разных частот. Было показано, что с ростом частоты f измерительного поля пики ε (T) и tg $\delta(T)$ смещаются к более высоким температурам, а величина є (T) и tg $\delta(T)$ падает. Характерная для низкотемпературной аномалии (низкотемпературных пиков) зависимость температуры максимума от частоты измерительного поля говорит о релаксационной природе аномалии. Последнее предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Это указывает на то, что поляризация в кристалле TlGaTe₂ имеет релаксационную природу. Для описания релаксационного пика диэлектрической проницаемости удобно воспользоваться моделью осциллятора с большим затуханием [8]. Модель рассматривает перемещения *п* частиц с зарядом *е* в потенциальных ямах с расстоянием между их минимумами а и высотой барьера W. Собственная частота колебаний частицы в яме (v) много меньше частоты перескоков частицы между минимумами $(2\nu e^{-W/kT})$. Известно [9], что релаксационному максимуму є по температуре предшествует максимум tg δ . Этот максимум действительно обнаруживается в TlGaTe₂ [1], и его экспериментально легче изучать, поскольку он проявляется в удобных интервалах частот (500 Гц-1 МГц) и при невысокой температуре (100-450 К). В пренебрежении сквозной электрической проводимостью, в указанном интервале температур еще незначительной, для описания аномалии тангенса угла потерь можно применять выражение [9]

$$\operatorname{tg}\delta(T) = \frac{\omega n e^2 a^2 / \varepsilon_{\infty}}{kT \left[(\varepsilon_{\mathcal{S}}/\varepsilon_{\infty}) + (f^2/4\nu^2) e^{2E/kT} \right]} \frac{e^{E/kT}}{2\nu}, \quad (2)$$

где ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ε_S — статическая диэлектрическая проницаемость, E — энергия одного акта переноса заряда через барьер, E = W, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота измерительного поля.

Отыскание экстремума по температуре для tg δ легко выполняется при условии $(f/2\nu) \ll 1$ и $(2E/kT) \gg 1$, что приводит к уравнению для температуры максимума:

$$\ln \frac{2v}{f_{\max}} = \frac{E}{kT}, \quad \text{или} \quad f_{\max} = 2ve^{-E/kT}.$$
 (3)

Экстраполяция прямой к $1/T \rightarrow 0$ определяет собственную частоту колебаний в потенциальной яме; значения для двух геометрий измерения составляют $\nu_{\parallel} = 2.5 \cdot 10^{13} \, \Gamma_{\rm II}$ и $\nu_{\perp} = 6.3 \cdot 10^{12} \, \Gamma_{\rm II}$, что соответствует дальней части инфракрасного спектра, совпадающей с областью низкочастотных фононных мод колебательного спектра кристалла TlGaTe₂ [3]. Наклоны прямых дают энергии одного акта переноса заряда через барьер соответственно $E_{\parallel} = 0.66$ эВ и $E_{\perp} = 0.38$ эВ. Структуру соединения TIGaTe₂ можно представить как состоящую из двух подсистем: жесткой подсистемы в виде отрицательно заряженных цепочек (GaTe₂), лежащих в плоскости (001), и более подвижной системы ионов таллия [10]. Ранее [3] нами отмечалось, что если исходить из кристаллохимических соображений, то в структуре TIGaTe₂ наиболее мобильными должны быть катионы Tl⁺. Как отмечалось выше, температурная зависимость lg $f_{\rm max}$ при экстраполяции прямой к $1/T \rightarrow 0$ попадает в область низкочастотных фононов в фононном спектре кристалла TIGaTe₂.

Симметрия этих фононов A_{2u} и E_u [11] соответствует колебаниям тяжелых атомов Tl¹⁺. Таким образом, именно тепловые колебания таллиевой подсистемы, фононы с симметрий A_{2u} и E_u (колебания атомов Tl¹⁺), приводят к тому, что энергия колебаний оказывается выше потенциального барьера, после преодоления которого "плавится" таллиевая подсистема. При этом происходит переход кристалла в суперионное состояние. Исследования колебательного спектра кристалла TlGaTe₂ в терагерцовой области [3] при ориентации вектора электрического поля световой волны Е_~ параллельно тетрагональной оси c, $\mathbf{E}_{\sim} \parallel c$, обнаружили колебание, которое по частоте было ниже самой низкочастотной фононной моды симметрии А2и. Это колебание было отнесено к либрационному колебанию цепочек ($Ga^{3+}Te_2^2$) при переходе системы в суперионное состояние, поскольку именно при этой температуре начинает плавиться Tl⁺-подрешетка. При этом ослабевает связь между цепочками и Tl⁺, что и является причиной либрационных колебаний цепочек. Следует отметить, что эти низкочастотные колебания наблюдаются только в геометрии $\mathbf{E}_{\sim} \parallel c$. Таким образом, из кристаллохимических соображений и температурной зависимости частоты максимального значения f max можно полагать, что переходу кристалла TlGaTe₂ в суперионное состояние в наибольшей степени благоприятствует мобильность катионов Tl⁺. Сказанное позволяет отнести описанный колебательный процесс на счет катионов ТІ.

Таким образом, скачкообразная аномалия на кривых $\sigma(T)$ (рис. 1, *a*, *b*), на наш взгляд, обусловлена главным образом диффузией ионов Tl⁺ по вакансиям в подрешетке таллия кристаллов TlGaTe₂. Это изменение происходит в результате фазового перехода, сопровождающегося разупорядочением (плавлением) Tl-подрешетки кристаллов TlGaTe₂. Такая картина проводимости типична для суперионных проводников (см. работы [2–5] и ссылки в них).

Определены энергии активации ΔE^a : для измерений параллельно тетрагональной оси *с* 0.165 эВ (исходный образец) и 0.22 эВ (облученной дозой 100 Мрад); для измерений перпендикулярно тетрагональной оси *с* 0.092 эВ (исходный образец) и 0.16 эВ (облученный дозой 100 Мрад).

Как известно, ионное разупорядочение в суперионных кристаллах не только зависит от температуры, но также

в общем случае может изменяться под воздействием внешних полей.

Результаты измерений электропроводности кристалла TlGaTe₂ в зависимости от напряженности электрического поля E_{-} и γ -облучения при различных температурах представлены на рис. 3. При относительно малых полях проводимость кристалла слабо зависит от E_{-} , что связано с преобладанием в этой области электронной составляющей проводимости (в обеих геометриях эксперимента).



Рис. 3. Полевые зависимости электропроводности $\sigma(E_{-})$ кристаллов TlGaTe₂, исходных и подвергнутых γ -радиации (250 Мрад), при различных температурах (направление роста температуры показано стрелкой): измерения параллельно тетрагональной оси c кристалла (a) и перпендикулярно ей (b). a: 1, 2 — исходные образцы, 3, 4 — после γ -облучения; b: (1-3) — исходные образцы, (4-7) — после γ -облучения.



699

Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ кристаллов TlGaTe₂: измерения параллельно тетрагональной оси c (a) и перпендикулярно ей (b). Доза γ -облучения, Мрад: I - 0, 2 - 100, 3 - 150, 4 - 200, 5 - 250 для исходного образца (I) и облученного дозой 100 Мрад (2). На вставках — зависимости ln ε от 1000/T.

Из рис. 3, где приводятся полевые зависимости электропроводности $\sigma(E_{-})$ кристаллов TlGaTe₂ при различных температурах в широком диапазоне полей, видно, что наблюдается эффект *S*-образного переключения. Видно также, что на образцах, подвергнутых радиационному воздействию (250 Мрад) переключение в низкоомное состояние (рис. 3, *b*) происходит при более низких значениях напряженности электрического поля. С повышением температуры наблюдается монотонный спад величины напряженности поля переключения.

Как известно [5], в суперионных проводниках при повышении температуры, кроме экспоненциального роста электропроводности, наблюдается также и экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости ε , которая при высоких температурах может достигнуть достаточно больших значений.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\parallel}(T)$ и $\varepsilon_{\perp}(T)$, полученные из измерений в геометриях параллельно и перпендикулярно оси c,



Рис. 5. Временная зависимость осцилляций тока и напряжения в точке переключения в низкоомное состояние кристалла TlGaTe₂.

исходных образцов и γ -облученных кристаллов TlGaTe₂ приведены на рис. 4.

Известно, что облучение кристаллов приводит к образованию радиационных дефектов в виде вакансий, межузельных атомов, а также различного типа комплексов дефектов, взаимодействующих между собой и с химическими примесями.

Как видно из рис. 4, с ростом дозы облучения до 100 Мрад наблюдается рост значения диэлектрической проницаемости (рис. 4, *a*, измерения параллельно тетрагональной оси *c*). Дальнейший рост дозы облучения приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости. Доза 100 Мрад является критической, после которой диэлектрическая проницаемость TlGaTe₂ начинает уменьшаться. Как видно из вставки к рис. 4, экспериментальные точки $\varepsilon(T)$ в логарифмическом масштабе хорошо укладываются на прямую линию [7,8]:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_0 \exp(-\Delta E^a / kT). \tag{4}$$

Вычисленные с использованием формулы (4) энергии активации оказались равными для исходных образцов TIGaTe₂ $\Delta E_{\parallel}^{a} = 0.22$ эВ и $\Delta E_{\perp}^{a} = 0.14$ эВ, для облученных дозой в 100 Мрад $\Delta E_{\parallel}^{a} = 0.27$ эВ и $\Delta E_{\perp}^{a} = 0.19$ эВ.

На рис. 5 приводится временна́я зависимость осцилляций тока (J) и напряжения (U) в точке переключения в низкоомное состояние. Наблюдается также общая модуляция с периодом, превышающим период осцилляций приблизительно в 100–150 раз, которая накладывается на общую картину осцилляций. При этом падению тока соответствует рост напряжения переключения.

4. Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что в TlGaTe₂ при температурах ниже 300 К преобладает электронная составляющая в проводимости. С дальнейшим ростом температуры (выше 300 К) наблюдается скачкообразный рост проводимости, что связывается с ростом ионной составляющей, обусловленной разупорядочением катионной подрешетки Tl⁺. Полученные данные позволяют найти энергию активации перескока, его частоту колебаний, при которой возможен перескок через потенциальный барьер. Эта частота определяется путем построения зависимости $\lg f_{\max}$ от 1/T. Частоты колебаний оказались равными $\nu_{\parallel} = 2.5 \cdot 10^{13} \, \Gamma$ ц и $\nu_{\perp} = 6.3 \cdot 10^{12}$ Гц, что соответствует терагерцовой части инфракрасного спектра и охватывает область низкочастотного колебательного спектра кристалла TlGaTe₂. Делается предположение, что при переходе системы в суперионное состояние начинает плавиться Tl⁺-подрешетка, ослабевает связь между цепочками и Tl⁺, при этом возможны либрационные колебания цепочек $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^{-}$. Такие колебания наблюдались в работе [3] в геометрии эксперимента $\mathbf{E}_{\sim} \parallel c$.

Показано, что при измерении вдоль тетрагональной оси с кристалла TlGaTe2 максимальное значение электропроводности при дозе 100 Мрад в 10 раз превышает исходные значения электропроводности кристалла TlGaTe₂, а температура перехода в суперионное состояние смещается в сторону низких температур. Исследования электропроводности кристаллов TlGaTe2 от напряженности приложенного электрического поля Е- и дозы облучения у-квантами указывают на возможность возникновения при определенных критических значениях этих величин скачкообразного разупорядочения ионной подрешетки Tl⁺, которая сопровождается скачкообразным изменением проводимости. Показано, что при измерении вдоль тетрагональной оси c кристалла TlGaTe₂ максимальное значение диэлектрической проницаемости при дозе 100 Мрад в 6 раз превышает исходные значения диэлектрической проницаемости кристалла TlGaTe2, а температура перехода в суперионное состояние смещается в сторону низких температур. В точке переключения в низкоомное состояние обнаружены осцилляции тока и напряжения, а также наблюдается модуляция, накладывающаяся на общую картину осцилляций.

Подчеркнем, что описанный эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения дает возможность в принципе реализовать суперионное состояние кристалла TlGaTe₂ при достаточно удобных (с прикладной точки зрения) температурах, что открывает интересные возможности его практического использования.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-2011-1(3)-82/13/1).

Список литературы

- P.M. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов. ФТТ, 53 (8), 1488 (2011).
- [2] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Э.М. Годжаев, Ф.Т. Салманов. ФТП, 45 (8), 1009 (2011).

701

- [3] P.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Abdullaev, F.T. Salmanov, A. Urbanovic, F. Garet, J.-L. Coutaz. Jpn. J. Appl. Phys., 50, 05FCO9 (2011).
- [4] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. ФТП, 45 (11), 1441 (2011).
- [5] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.Р. Сафарова. ФТП, 44 (5), 610 (2010).
- [6] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, А.И. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус. ФТТ, **46** (6), 998 (2004).
- [7] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, А.И. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. ФТТ, 45 (11), 1991 (2003).
- [8] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов (М., Изд-во ИЛ, 1962).
- [9] С.Ю. Стефанович, Л.А. Иванова, А.В. Астафьев. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках [Обзор. инф. Сер. Научно-технические прогнозы в области физико-химических исследований (М., НИИТЭХИМ, 1989)].
- [10] V.D. Muller, H.Z. Hahn. Anorg. Allgem. Chem., 438, 258 (1982).
- [11] A.M. Panich, R.M. Sardarly. *Physical properties of the lowdimensional* A^3B^6 and $A^3B^3C_2^6$ compounds (Nova Science Publishers., Inc., N.Y., 2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Ionic conductivity and dielectric relaxation in γ -irradiated TIGaTe₂ crystals

R.M. Sardarli, O.A. Samedov, A.P. Abdullayev, E.K. Huseynov, F.T. Salmanov, N.A. Alieva, R.Sh. Agaeva

Institute of Radiation Problem, National Academy of Sciences of Azerbaijan, AZ1141 Baku * Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az-1143, Baku

Abstract The effect of switching, field and temperature dependences of dielectric permittivity and conductivity of $TIGaTe_2$ crystals subjected to various doses of γ -radiation are investigated. At rather low electric fields, in crystals the phenomenon of S-shaped switching effect with negative differential resistance is observed. In the region of critical voltage oscillations of current and voltage are observed and also the modulation imposed on them occurs. Mechanisms of switching, ionic conductivity, disorder and electric instability in $TIGaTe_2$ crystal are discussed.