

## Поляризация, вызванная объемными зарядами, и ионная проводимость в кристаллах $\text{TlInSe}_2$

© Р.М. Сардарлы<sup>¶</sup>, О.А. Самедов, Н.А. Алиева, А.П. Абдуллаев,  
Э.К. Гусейнов\*, И.С. Гасанов\*, Ф.Т. Салманов

Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ 1143 Баку, Азербайджан

\* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 26 июня 2013 г. Принята к печати 5 июля 2013 г.)

Исследованы кристаллы  $\text{TlInSe}_2$  в постоянном и переменном электрическом поле в области температур 100–400 К. Обнаружено уменьшение электропроводности  $\sigma$  со временем в постоянном поле. В диапазоне частот 10– $10^6$  Гц измерены спектры комплексного импеданса  $Z^*(f)$ . Анализ диаграмм в комплексной плоскости ( $Z''-Z'$ ) проведен с использованием метода эквивалентных схем замещения. Показано, что в исследованном интервале температур и частот электрические свойства кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  определяются прыжковой проводимостью и накоплением носителей заряда вблизи блокирующих платиновых электродов.

### 1. Введение

Широкое использование суперионных проводников в современной микро- и нанoeлектронике стимулирует повышенный интерес к исследованиям новых диэлектрических кристаллов с существенным вкладом ионной проводимости в общую картину проводимости.

Ранее в работах [1–4] изучались электрическая проводимость и диэлектрические свойства соединений  $\text{TlGaTe}_2$ ,  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$ , была обнаружена суперионная проводимость выше температуры 300 К, которая связывается с диффузией ионов  $\text{Tl}^+$  по вакансиям в подрешетке таллия между наночастицами (nanorods) ( $\text{Ga}^{3+}\text{Te}_2^{2-}$ ,  $\text{In}^{3+}\text{Se}_2^{2-}$  и  $\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-}$ ).

В кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  [5,6], обнаружен эффект отрицательного дифференциального сопротивления, который, согласно авторам этих статей, имеет чисто тепловой механизм, а также обнаружены вольтовые осцилляции в области отрицательного дифференциального сопротивления. Авторы работы [6] дают объяснение наблюдаемым осцилляциям в этих кристаллах в предположении того, что проводимость формируется за счет двух сопутствующих эффектов: проводимости, связанной с прыжками носителей между различными уровнями, и флуктуациями этих уровней, благодаря „crisis induced intermittency“.

В данной работе изучаются процессы ионной проводимости и эффекты объемно-зарядовой поляризации в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$ . Проведено измерение кинетических зависимостей электропроводности  $\sigma(t)$  в постоянном поле и спектров комплексного импеданса  $Z^*(f)$  в интервале частот 10– $10^6$  Гц. Измерения проводились при приложении внешнего электрического поля как вдоль, так и поперек оси  $c$  кристалла.

### 2. Методика эксперимента

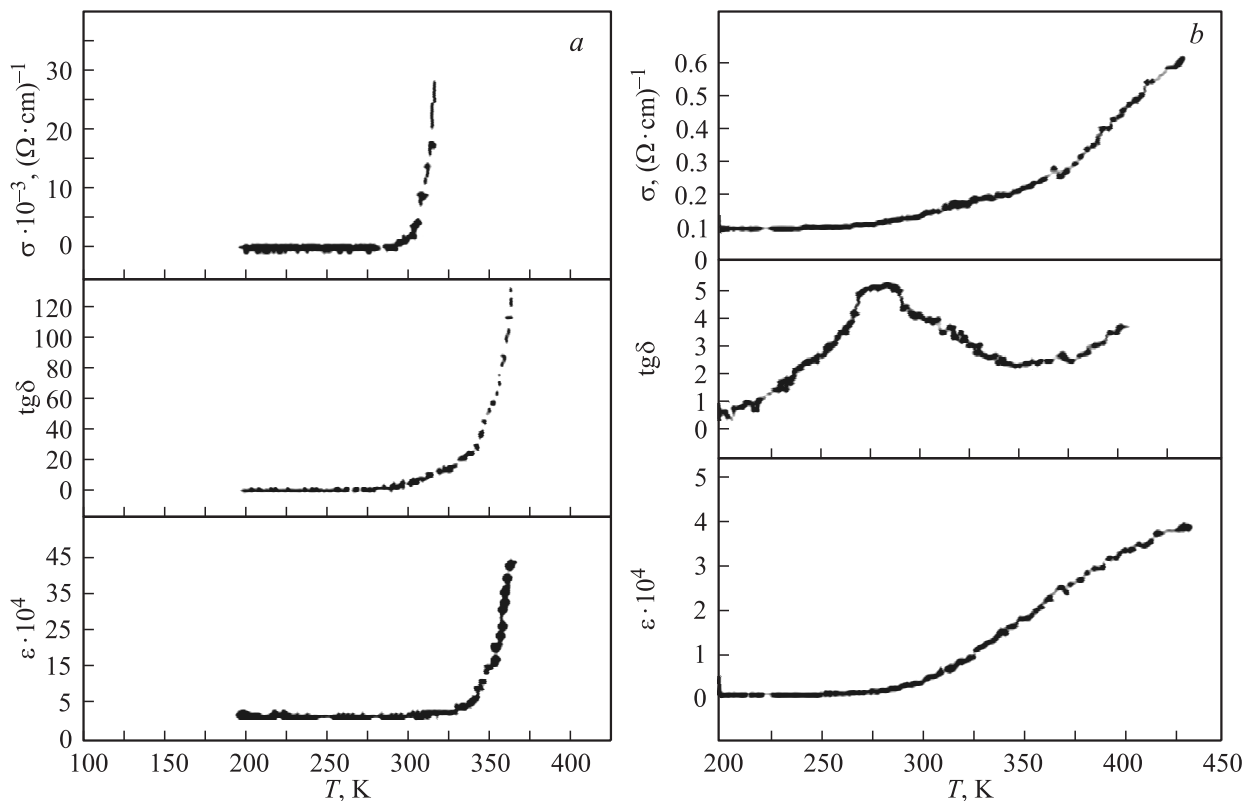
Образцы соединения  $\text{TlInSe}_2$  синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99.99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Приготовленные для исследования свежесколотые образцы, в которых ось „ $c$ “ кристалла ориентирована в плоскости скола, имели прямоугольный вид. Для измерений температурных зависимостей электропроводности кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением платиновых и серебряных токопроводящих контактов на поверхности сколотых пластинок кристалла. Электрические свойства соединений исследовались широко применяемым в физике конденсированного состояния методом импедансной спектроскопии в интервале температур 100–450 К в области частот 25 Гц–1 МГц.

Исследования электропроводности проводились цифровым измерителем импеданса E7-25.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В предыдущей работе [2] из исследований температурных зависимостей проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь была установлена температурная область начала заметного ионного переноса в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$ . Проведенные исследования дали возможность заключить, что электропроводность  $\text{TlInSe}_2$  осуществляется посредством перескоков одновалентных атомов таллия как вдоль, так и поперек цепочек ( $\text{In}^{3+}\text{Se}_2^{2-}$ )<sup>-</sup>. Перед проведением каждого цикла измерений образец выдерживался в течении нескольких часов при температуре 350 К без приложения внешнего поля. Затем на образец подавалось постоянное электрическое

<sup>¶</sup> E-mail: sardarli@yahoo.com



**Рис. 1.** Температурные зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь кристалла  $TlInSe_2$ . В качестве контактов использована платина (*a*) и серебро (*b*). Измерения выполнены на частоте 500 Гц.

поле напряженностью 1 В, и через определенные промежутки времени измерялся ток. Поскольку, согласно [2], в кристаллах  $TlInSe_2$  наблюдается ионная проводимость, при исследовании проводимости на переменном токе необходимо учитывать влияние контактных эффектов, возникающих на границе электрод–образец, а также эффектов, связанных с емкостными особенностями измерительной ячейки и подводящих проводов.

Для выяснения влияния этих эффектов и выделения частотной области, в которой основной вклад в импеданс системы вносит образец, измерения проводились в ячейках с серебряными и платиновыми электродами в широком диапазоне частот и температур.

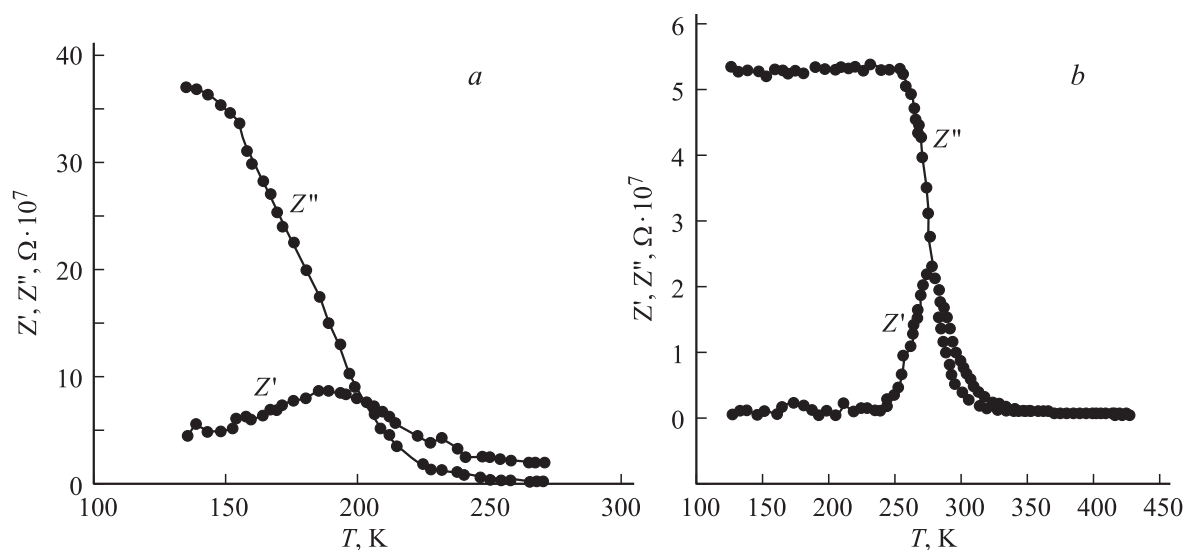
На рис. 1, *a* представлены температурные зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь для  $TlInSe_2$ , в качестве контактов использованы платиновые контакты, нанесенные вакуумным напылением. Резкое возрастание диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  обусловлено тем, что повышение температуры сопровождается увеличением концентрации ионных носителей заряда, и при наложении внешней разности потенциалов для электродов блокирующего характера в приэлектродных областях образца начинается формирование объемных электрических зарядов. Это и приводит к резкому увеличению измеряемой емкости образца, а следовательно, и диэлектрической проницаемости. Были определены области температур начала ионного переноса.

Анализ температурных зависимостей проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и импеданса позволил установить температурные области начала заметного ионного переноса в материалах. Как видно из рис. 1, *a* и *b*, при измерении в ячейке с серебряными электродами наблюдается более быстрое увеличение диэлектрической проницаемости (в 10 раз), тангенса угла потерь (в 20 раз) и уменьшение проводимости (в 10 раз), чем в ячейке с платиновыми электродами.

При увеличении температуры от 200 до 275 К значения вещественной и мнимой частей импеданса, удельной электропроводности, тангенс угла потерь и диэлектрической проницаемости меняются незначительно (рис. 1, *a* и *b*).

Энергия активации носителей в области температур 200–275 К составляет 0.19 эВ, что свидетельствует о термической природе активации носителей. Переход от низких значений энергии активации носителей (при  $T < 200$  К) к более высоким (при  $T > 200$  К) обусловлен, по нашему мнению, резким ростом вклада ионного переноса в полную проводимость образца. В этой же области температур наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости.

Начиная с температуры 250 К наблюдается быстрое падение мнимой и рост вещественной части импеданса (рис. 2, *a* и *b*). На вещественной части импеданса наблю-



**Рис. 2.** Температурные зависимости вещественной и мнимой части импеданса. В качестве контактов использована платина (а) и серебро (b).

даются максимумы в области температур, соответствующих началу ионной проводимости. Имеются также особенности в поведении диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь.

Электронная составляющая проводимости определялась с помощью поляризационного метода Вагнера. Метод Вагнера основан на следующем явлении: в твердых электролитах с ионным или электронно-ионным характером переноса заряда при измерении электропроводности на постоянном токе наблюдается изменение проводимости с течением времени.

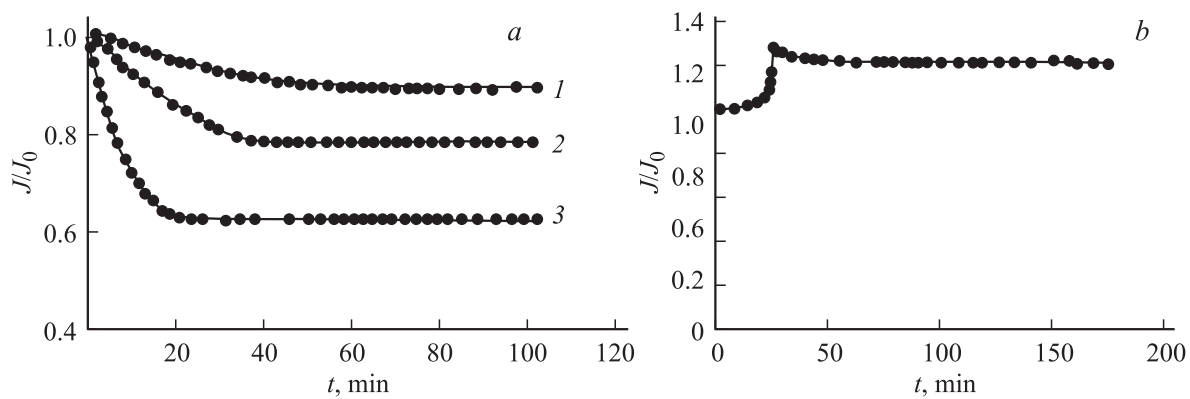
Это явление обусловлено возникающим в ячейке с образцом процессом поляризации, т.е. образованием на границе образец/электрод двойного электрического слоя. Поскольку блокирующие электроды задерживают ионы, участвующие в переносе заряда на границе образец/электрод, подвижные ионы под действием постоянного электрического поля накапливаются у отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентрации в объеме образца. Наличие градиента концентрации положительно заряженных ионов приводит к возникновению диффузионного потока ионов, направленного в противоположную дрейфовому потоку ионов сторону.

В стационарном состоянии дрейфовый и диффузионный потоки компенсируют друг друга, и через образец течет только электронный ток. Сопротивление образца при этом меняется от  $\rho_{\Sigma} = \rho_i + \rho_e$  (в первой момент времени) до  $\rho_e$  в установившемся поляризованном состоянии. Таким образом, из временной зависимости удельного сопротивления можно определить соотношение электронной и ионной составляющих проводимости.

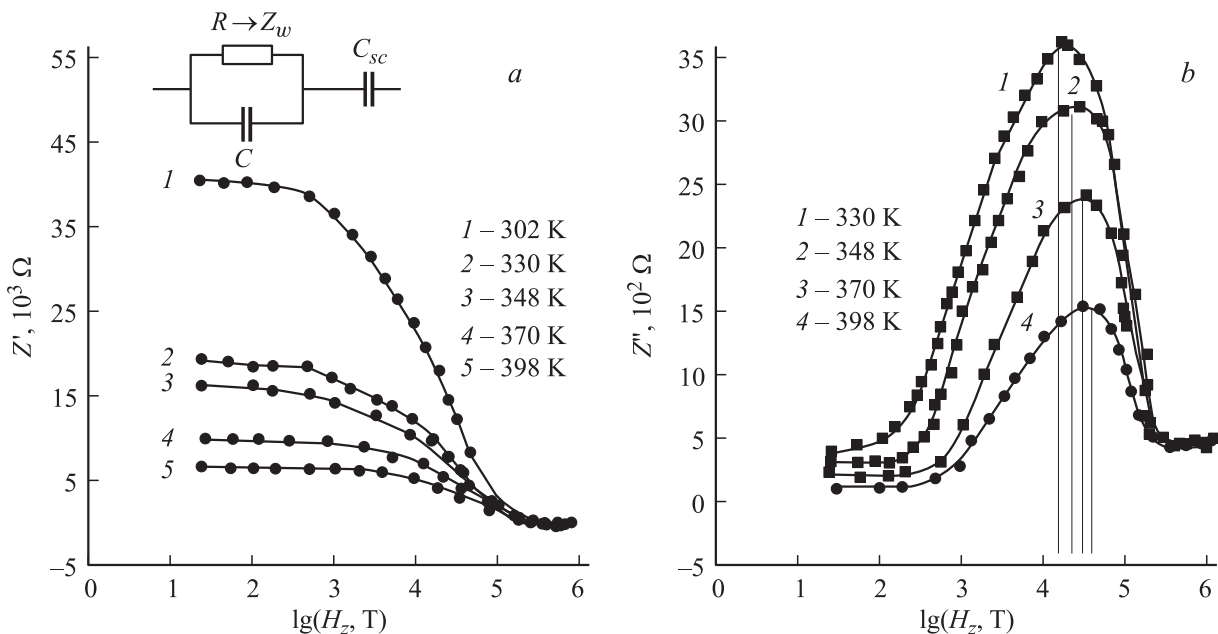
Исследование зависимости электропроводности от времени, при приложении постоянной разности потенциалов к ячейке с блокирующими ионный вклад в проводимость электродами, позволило оценить электронную и

ионную составляющие проводимости. В постоянном поле наблюдалось нелинейное уменьшение электропроводности со временем, причем при высоких температурах спад  $\sigma(t)$  происходит более быстро (рис. 3). Уменьшение электрического тока со временем в постоянном поле объясняется взаимной компенсацией областей объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

При исследовании электрических свойств существенное влияние на экспериментальные результаты оказывают процессы, происходящие на границе электрод/образец (блокирование носителей заряда на электродах, образование и релаксация объемных зарядов и др.), приводящие к искажению значения электропроводности исследуемого образца. Для выделения вклада электродных процессов в проводимость из полной проводимости используют измерения на переменном токе. Наиболее полно решить поставленную задачу позволяет метод импедансной спектроскопии. В основе этого метода лежит построение и анализ годографов импеданса. Используя результаты анализа частотных зависимостей импеданса, можно определить область частот переменного тока, в которой вклад электродного импеданса в экспериментально определяемые параметры будет мал. Выбрав частоту из этой области, можно производить измерения температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости и т.д., и полученный результат будет характеризовать истинные свойства самого материала. При этом следует отметить, что границы указанного диапазона могут меняться под действием внешних факторов (например, увеличение температуры приводит к смещению граничной частоты в область высоких частот). Уменьшение проводимости со временем в постоянном поле (рис. 3, а) свидетельствует, что электрические свойства  $\text{TlInSe}_2$  зависят как от объемных свойств системы, так и от приэлектродных



**Рис. 3.** Зависимости приведенной электропроводности от времени  $J(t)/J_0$  ( $t = 0$ ) при различных температурах для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . Измерения выполнены при помощи платиновых (a) и серебряных (b) электродов при температурах соответственно  $T, \text{K}$ : 1 — 330, 2 — 347, 3 — 397.



**Рис. 4.** Частотная зависимость действительной (a) и мнимой (b) частей комплексного импеданса  $Z^*(f)$  кристалла  $\text{TlInSe}_2$ . Эквивалентная схема замещения изображена в верхней части рисунка. В качестве контактов использована платина.

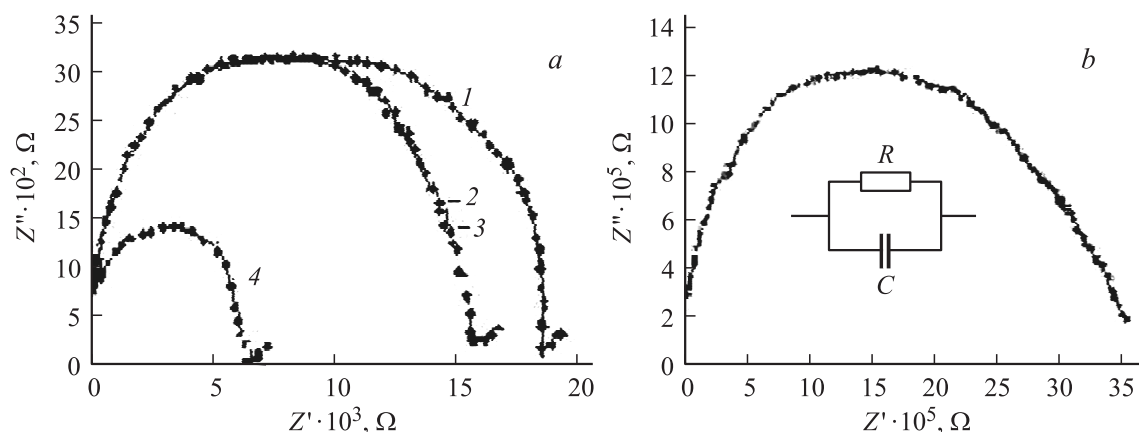
явлений. Она объясняется взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов, а также возникновением областей объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

Выделить вклады различных процессов можно путем измерения емкости и электропроводности образца в достаточно широком интервале температур и частот. На основании данных рис. 3, a видно, что процессы объемно-зарядовой поляризации протекают в области инфранизких частот  $1/(2\pi\tau_{sc}) \approx 10^{-4} - 10^{-5}$  Гц (рис. 3). С целью изучить частотные характеристики проводимости в диапазоне частот  $10 - 10^5$  Гц измерены спектры комплексного импеданса  $Z^* = 1/\sigma^*$  кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . На рис. 4 видны аномалии в виде ступенчатого изменения действительной  $Z'(f)$  и максимума мнимой  $Z''(f)$  части удельного импеданса. Диаграммы на комплексной

плоскости ( $Z' - Z''$ ) свидетельствуют о наличии двух основных процессов, одному из которых соответствуют полуокружности, а другому — лучи в низкочастотной области (рис. 5).

Измерения электрических свойств в переменном поле широко используются для получения информации о носителях заряда, механизмах проводимости, емкостных эффектах в приэлектродных слоях. Диэлектрические и импедансные спектры реальных систем могут быть описаны при помощи эквивалентных схем замещения (схем переменного тока). В комплексной плоскости ( $Z' - Z''$ ) последовательной  $RC$ -цепочке соответствует диаграмма в виде вертикального луча, тогда как параллельная  $RC$ -цепочка дает годограф в виде полуокружности.

Полученные данные позволяют предположить эквивалентную схему, позволяющую описать спектры  $Z^*(f)$



**Рис. 5.** Импеданс-спектры для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . Измерения выполнены при помощи платиновых (а) при температурах соответственно: 1 — 300, 2 — 330, 3 — 348 и 4 — 398 К и серебряных (б) электродов при температуре  $T = 300$  К.

кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . В плоскости ( $Z' - Z''$ ) ионной проводимости соответствуют полуокружности (рис. 5, а). Если перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация обеспечиваются одним типом носителей, накопление объемного заряда в приэлектродных областях можно описать емкостью  $C_{sc}$ , последовательно соединенной с параллельной  $RC$ -цепочкой. Подобная эквивалентная схема (см. вставку на рис. 4) используется для моделирования спектров импеданса твердых электролитов с блокирующими электродами, в плоскости ( $Z' - Z''$ ) дает диаграмму в виде полуокружности и вертикального луча.

Лучи в низкочастотной части годографов (рис. 5, а) могут быть приписаны объемно-зарядовой поляризации, которая при наличии блокирующих электродов приводит к уменьшению проводимости со временем (рис. 3). Полученные данные показывают, что для диапазона частот  $10^2 - 10^6$  Гц в кристалле  $\text{TlInSe}_2$  при наличии платиновых контактов накопления носителей заряда в приэлектродных областях не имеют места.

На рис. 5, б в качестве контактов использовано серебро, представлен годограф импеданса (зависимость  $Z''(Z')$ ) для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . Как видно из рис. 5, б, годограф импеданса имеет вид полуокружности, и импеданс-спектр представлен одной ветвью. В области высоких частот  $Z''$  и  $Z'$  стремятся к нулю. В этом случае эквивалентная схема может быть представлена контуром с параллельно соединенной емкостью  $C$  и сопротивлением  $R$  (см. вставку к рис. 5, б). При интерпретации экспериментальных данных параметры эквивалентной схемы можно рассчитать лишь в том случае, когда максимум на зависимости  $Z''(\omega)$ , наблюдающийся при  $\omega_{\max}RC = 1$ , в доступной для измерений области частот  $20 \text{ Гц} < \omega_{\max} < 1 \text{ МГц}$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, в постоянном электрическом поле с использованием платиновых электродов обнаружено

значительное уменьшение электропроводности кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  со временем, обусловленное взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов.

На основании изучения спектров комплексного импеданса показано, что в исследованном температурно-частотном интервале электрические свойства кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  определяются наличием двух основных процессов. Один из процессов соответствует прыжковой проводимости ионов таллия, другой приписан накоплению носителей заряда вблизи блокирующих электродов. Полученные данные показывают, что в кристалле  $\text{TlInSe}_2$  ниже  $10^2$  Гц накопления носителей заряда в приэлектродных областях проявляются, тогда как в диапазоне частот  $10^2 - 10^6$  Гц не проявляются (при платиновых контактах). Отметим также, что полученные данные показывают, что при использовании серебряных контактов (рис. 5, б) эффекты накопления носителей заряда в приэлектродных областях не проявляются.

#### Список литературы

- [1] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.Р. Сафарова. ФТП, **44**, 610 (2010).
- [2] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. ФТП, **45**, 1441 (2011).
- [3] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Э.М. Годжаев, Ф.Т. Салманов. ФТП, **45**, 1009 (2011).
- [4] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Abdullaev, F.T. Salmanov, A. Urbanovic, F. Garet, J-L. Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 05FC09 1-2 (2011).
- [5] M.P. Haniyas, A.N. Anagnostopoulos. Phys. Rev. B, **47**, 4261 (1993).
- [6] C. Karakotsou, A.N. Anagnostopoulos. Physica D, **93**, 157 (1996).
- [7] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов (М., ИЛ, 1962).

Редактор Т.А. Полянская

## The polarization caused by volume charges and ionic conductivity in $\text{TlInSe}_2$ crystals

*R.M. Sardarli, O.A. Samedov, N.A. Alieva,  
A.P. Abdullayev, E.K. Huseynov\*,  
I.S. Hasanov\*, F.T. Salmanov*

Institute of Radiation Problem  
of National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
AZ1141 Baku, Azerbaijan

\* Institute of Physics  
of National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
AZ1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** In temperature range 100–400 K, in constant and alternating electric field the  $\text{TlInSe}_2$  crystals have been investigated. In constant electric field reduction of conductivity in time has been revealed. Spectra of complex impedance in a frequency range 10– $10^6$  Hz were investigated. The analysis of diagram's in a complex plane ( $Z''-Z'$ ) to carry out with use of equivalent circuits method. It is shown, that in the investigated interval of temperatures and frequencies electric properties of  $\text{TlInSe}_2$  crystals are defined hopping conductivity and accumulation of charge carriers near to blocking platinum electrodes.