

# Гигантская диэлектрическая релаксация в кристаллах $\text{TlGaTe}_2$

© Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

E-mail: sardarli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2010 г.

В окончательной редакции 18 января 2011 г.)

Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимость кристаллов  $\text{TlGaTe}_2$ . Обнаружено наличие сильной диэлектрической релаксации. Показано, что механизм диэлектрической релаксации связан с перескоком ионов Тl по вакансиям в подрешетке таллия вследствие перехода системы в суперионное состояние.

## 1. Введение

Полупроводниковые кристаллы  $\text{TlGaTe}_2$  принадлежат к классу соединений  $A^3B^3C_2^6$  и кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе  $D_{4h}^{18}$  (структурный тип TlSe). Из соединений этой группы наиболее изучены TlSe и TlS (являющиеся структурными аналогами  $\text{TlGaTe}_2$ ) [103]. Характерной особенностью кристаллов указанного типа является то, что они представляют собой цепочки Ga–Te, вытянутые вдоль тетрагональной оси  $c$  кристалла. Тетрагональная ось является оптической осью. Одновалентные атомы  $\text{Tl}^+$  имеют октоэдрическое окружение атомами Te. Из кристаллохимических соображений можно полагать, что структура  $\text{TlGaTe}_2$  в наибольшей степени способствует мобильности катионов  $\text{Tl}^+$ . Благоприятствующим фактором здесь выступает наличие обширных полостей, соединяющихся между собой через общие грани-окна проводимости, а также принципиальная возможность существования дефицита по одновалентным ионам таллия. Такая дефицитность способна существенно усилить ионную проводимость.

Расчет зонной структуры  $\text{TlGaTe}_2$ , выполненной методом псевдопотенциала, приводится в работе [4]. Эти вычисления показали, что потолок валентной зоны находится в высокосимметричной точке  $T$  на поверхности зоны Бриллюэна, а дно зоны проводимости — на линии  $D$ . Наименьший по энергии прямой переход осуществляется между состояниями  $T_3$  и  $T_4$ ; он запрещен в дипольном приближении. Ширина запрещенной зоны, полученная на основе проведенных расчетов, оказалась равной 0.86 eV.

Валентные зоны, согласно [4], условно разделяются на три группы. Самая нижняя около  $-11$  eV сформирована  $5s$ -состояниями Te. Другая группа в области  $-(4-6)$  eV в основном обусловлена  $6s$ -состояниями Tl и  $4s$ -состояниями Ga. Верхняя группа в области  $0-4$  eV образована из  $5p$ -состояний Te,  $6p$ -состояний Tl и  $4p$ -состояний Ga. Эти данные согласуются с результатами работы [5], где изучены фотоэмиссионные спектры, а также методом присоединенных плоских волн рассчитана зонная структура  $\text{TlGaTe}_2$ .

В предыдущей нашей публикации [6] исследованы температурные зависимости электропроводности и вольт-амперные характеристики (ВАХ) кристаллов  $\text{TlGaTe}_2$ , подвергнутых  $\gamma$ -радиации. Было установлено, что проводимость в омической области ВАХ имеет прыжковый характер и описывается в приближении Мотта, при этом нелинейная область ВАХ кристаллов  $\text{TlGaTe}_2$  описывается в рамках термополевого эффекта Пула–Френкеля. Измерения были выполнены в температурной области 90–300 К. В работе [7] исследована электрическая проводимость и эффект Холла в  $\text{TlGaTe}_2$ , определены энергии активации и холловская подвижность носителей. Авторы [8] при исследовании нелинейной области ВАХ наблюдали вольтовы осцилляции, которые продолжались неопределенно долго. Частота осцилляций была в пределах нескольких герц, имела хаотический характер и менялась со временем.

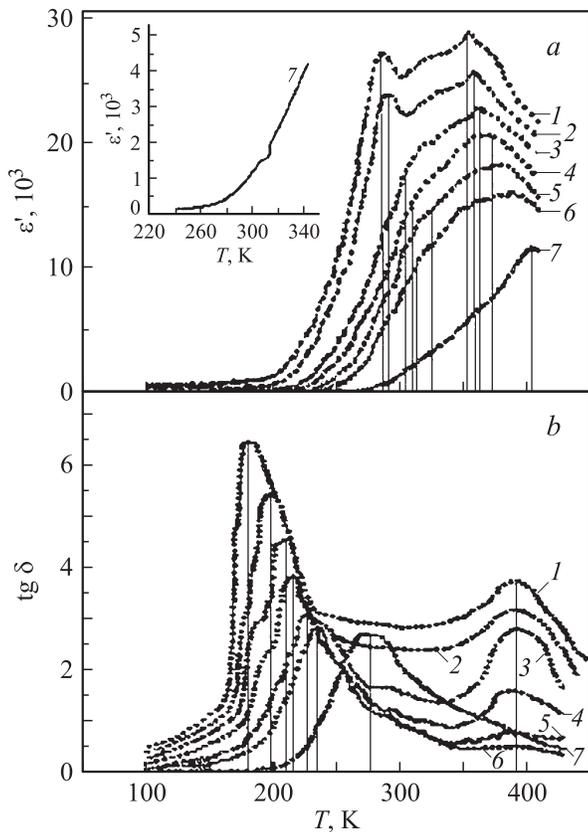
В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости, анизотропии диэлектрических свойств соединения  $\text{TlGaTe}_2$ . Анализ результатов измерений проводится для температур выше 300 К.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

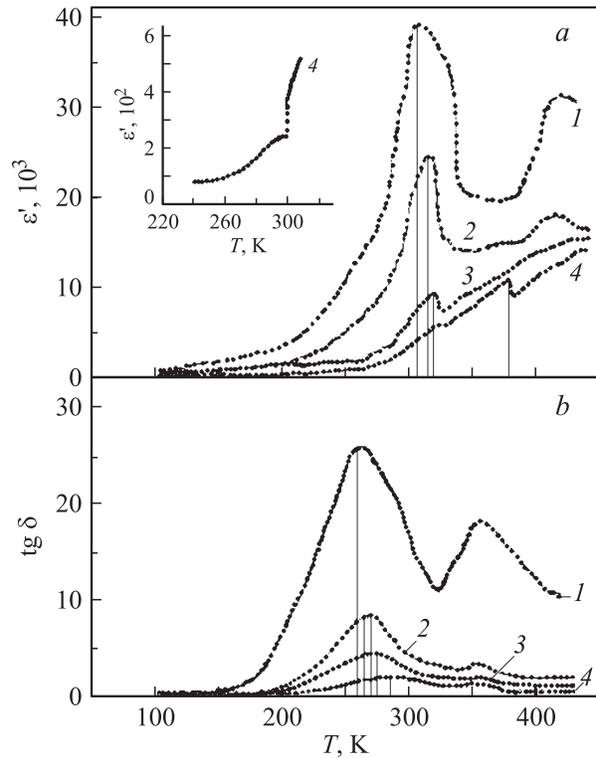
Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов  $\text{TlGaTe}_2$  были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемого материала. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon''$ ) и электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса E7-20 на частотах 0.5–1000 kHz в интервале температур 100–450 К. Амплитуда измерительного поля не превышала  $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Как известно [9,10], в соединениях с суперионной проводимостью при повышении температуры кроме экспоненциального роста электропроводности наблюдается также и экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  соединения  $TlGaTe_2$  для разных частот измерительного поля приведены на рис. 1 и 2. Измерения выполнены перпендикулярно (рис. 1) и параллельно (рис. 2) кристаллографической оси  $c$  в интервале температур 100–450 К. Из рисунков видно, что с ростом температуры наблюдается возрастание значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . При этом чем выше частота измерительного поля, тем позднее начинается рост  $\epsilon'$ . Как видно, диэлектрическая проницаемость остается практически неизменной ( $\epsilon' \approx 40$ ) до температур  $\approx 200$  К во всем изученном диапазоне частот. При температурах 275 и 340 К наблюдаются две особенности в зависимости  $\epsilon'(T)$  и два максимума на зависимости  $\text{tg}\delta(T)$ . С ростом частоты измерительного



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) кристалла  $TlGaTe_2$  на частотах 0.5 (1), 1 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5), 500 (6) и 1000 kHz (7). Измерения выполнены перпендикулярно оси  $c$ . На вставке — температурная область аномалии на кривой 7, соответствующей переходу в суперионное состояние.



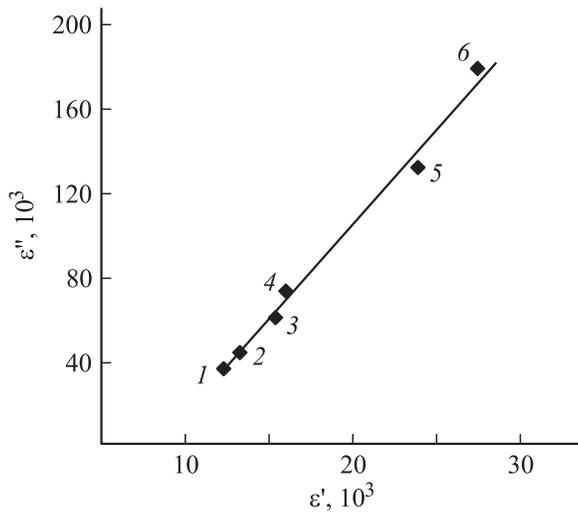
**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) кристалла  $TlGaTe_2$  на частотах 10 (1), 100 (2), 500 (3) и 1000 kHz (4). Измерения выполнены параллельно оси  $c$ . На вставке — температурная область аномалии на кривой 4, соответствующей переходу в суперионное состояние.

поля особенности на кривых  $\text{tg}\delta(T)$  и  $\epsilon'(T)$  смещаются к более высоким значениям температуры, а соответствующие величины при этом падают.

Поведение максимумов кривых зависимостей  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  при приложении поля вдоль кристаллографической оси  $c$  (рис. 2) аналогична поведению максимумов кривых  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  для ориентации поля перпендикулярно оси  $c$  (рис. 1).

Полученные зависимости  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  имеют явно выраженные особенности, характерные для релаксационных процессов дебаевского типа с участием многих релаксаторов.

Частотная зависимость  $\epsilon''(\epsilon')$  в параметрическом виде, т.е. в виде диаграмм Коул–Коула, аппроксимируется линейным отрезком (рис. 3). По-видимому, это обусловлено значительным различием параметров большого набора релаксаторов. Кроме того, подобное поведение частотной зависимости  $\epsilon''(\epsilon')$  можно объяснить влиянием локализованных состояний носителей заряда на поляризацию в переменном электрическом поле. На данном этапе нам представляется возможным описать близкую к линейной зависимость  $\epsilon''(\epsilon')$ , полученную в рамках универсального закона Джоншера, основанного на энергетическом подходе [11]. В его модели поляри-



**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (диаграмма Коул–Коула) для соединения  $\text{TlGaTe}_2$ , представленные в комплексной плоскости ( $f = 0.5\text{--}500\text{ kHz}$ ). Измерения выполнены перпендикулярно оси  $c$ . Номера точек соответствуют рис. 1.

зация связывается с прыжками носителей (ионов или электронов) по позициям, занятие которых энергетически выгодно вследствие создания в кристалле электрического поля. Дискретное смещение зарядов сопровождается экранированием возникающей поляризации за счет релаксации решетки. Поляризация кристалла  $\text{TlGaTe}_2$ , по всей видимости, связана с диффузией ионов  $\text{Pb}^{+1}$  по вакансиям, которая в конечном итоге приводит к переходу кристалла в суперионное состояние при температуре  $\sim 300\text{ K}$  [12].

Температурные зависимости электропроводности образца  $\text{TlGaTe}_2$  были изучены нами ранее в работе [6] (в температурной области до  $300\text{ K}$ ). Электропроводность выше  $300\text{ K}$  обнаруживает линейный участок в зависимости ( $\lg \sigma T$  от  $10^3/T$ ), при этом наблюдается экспоненциальный рост электропроводности с энергиями активаций  $\Delta E_{\parallel}^{\sigma} = 0.21 \pm 0.02\text{ eV}$  и  $\Delta E_{\perp}^{\sigma} = 0.11 \pm 0.02\text{ eV}$  для измерений, выполненных на частоте  $1\text{ MHz}$ . Наблюдаемая анизотропия энергии активации связана с анизотропией проводимости одномерного (1D) кристалла  $\text{TlGaTe}_2$ . Известно, что такой характер электрической проводимости указывает на преобладающий ионный характер проводимости выше критической температуры.

При нормальных условиях, т.е. в температурной области до перехода в состояние с суперионной проводимостью, система находится в состоянии с элементами беспорядка. При повышении температуры создаются точечные дефекты Френкеля, т.е. узловые ионы попадают в междоузлия, оставляя вакансию. Одной из причин возникновения суперионной проводимости считается множественное, или коллективное, взаимодействие всей совокупности междоузельных ионов и оставленных ими

вакансий. При некоторой температуре наступает кризис — число дефектов возрастает лавинообразно. При высоких концентрациях дефектов, вносящих глубокие уровни в запрещенную зону, в полупроводниках могут проявляться динамические эффекты, обусловленные прыжковым обменом зарядами между дефектами [13,14]. Прыжковый обмен носителями заряда между имеющимися в кристалле дефектами приводит к появлению диполей, а следовательно, и к росту диэлектрической проницаемости [13–19].

Таким образом, в дефектных кристаллах при повышении температуры кроме экспоненциального роста электропроводности может наблюдаться экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости. Всевозможные дефекты, естественно, порождают в запрещенной зоне кристалла энергетические уровни с различной глубиной залегания. Вследствие этого прыжки носителей между локализованными состояниями происходят с участием фононов, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости носит экспоненциальный характер [9]

$$\varepsilon(T) \sim \exp(-\Delta E/kT). \quad (1)$$

Вычисленные из формулы (1) энергии активации равны  $\Delta E_{\parallel}^{\varepsilon} = 0.21 \pm 0.02\text{ eV}$  и  $\Delta E_{\perp}^{\varepsilon} = 0.23 \pm 0.02\text{ eV}$  (для измерений, выполненных на частоте в  $1\text{ MHz}$  и при температурах выше  $300\text{ K}$ ).

Совпадение температурных участков возрастания диэлектрической проницаемости и проводимости, энергий активации возрастания емкости  $\Delta E_{\parallel}^{\varepsilon} = 0.21 \pm 0.02\text{ eV}$  и проводимости  $\Delta E_{\parallel}^{\sigma} = 0.21 \pm 0.02\text{ eV}$ , а также наличие частотных зависимостей емкости и проводимости могут свидетельствовать о том, что все перечисленные выше процессы определяются прыжковым обменом зарядами между дефектами вследствие диффузии ионов  $\text{Pb}^{+1}$  по вакансиям таллиевой подрешетки и перехода системы в суперионное состояние [12] при температуре выше  $300\text{ K}$ . На вставках к рис 1 и 2 в увеличенном масштабе представлены зависимости  $\varepsilon(T)$  (при  $1\text{ MHz}$ ), на которых наблюдаются слабые аномалии, указывающие на изменения в динамической системе кристалла. Следует отметить, что абсолютно противоположная картина наблюдается для измерений перпендикулярно оси  $c$ . Энергия активации, рассчитанная из проводимости для измерений перпендикулярно оси  $c$  ( $\Delta E_{\perp}^{\sigma} = 0.11 \pm 0.02\text{ eV}$ ), оказалась ниже, чем энергия активации, рассчитанная из измерений емкости ( $\Delta E_{\perp}^{\varepsilon} = 0.23 \pm 0.02\text{ eV}$ ). Такое поведение связано, по всей видимости, с тем, что в этой переходной температурной области ( $\sim 300\text{ K}$ ) имеется смешанная электронно-ионная проводимость — прыжковая по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми с переменной длиной прыжка и ионная (Pb), осуществляемая по дефектной подрешетке таллия в кристалле  $\text{TlGaTe}_2$ .

Следует также отметить, что в переходной температурной области ( $\sim 300\text{ K}$ ), в которой тип проводимости меняется от прыжковой к преимущественно ионной,

необходимо учесть возможное возникновение объемных зарядов в приконтактной области [9]. Исследования зависимости падения напряжения от толщины образца, измерения емкости при различных напряжениях не обнаружили заметных изменений в зависимостях  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(T)$ . Это позволяет сделать вывод, что приконтактный слой в кристалле  $TiGaTe_2$ , по всей видимости, отсутствовал. Таким образом, экспоненциальный рост в зависимостях  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(T)$  связан с ионной проводимостью.

В работах [20,21] нами было показано, что положение максимума зависимости диэлектрической проницаемости от температуры  $T_{max}$  сильно зависит от частоты измерительного поля. Характерная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и зависимость величины  $T_{max}$  от частоты измерительного поля свидетельствуют о релаксационной природе аномалии [17,18]. Последнее предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Это указывает на то, что поляризация в кристалле  $TiGaTe_2$  имеет релаксационную природу. Релаксаторами в кристаллах  $TiGaTe_2$  могут быть ионы  $Ti^+$ , возникающие в результате прыжка из одного локализованного состояния на другое.

Полученные экспериментальные результаты по  $\text{tg } \delta(T)$  показывают, что с ростом частоты измерительного поля пики  $\text{tg } \delta(T)$  закономерно смещаются к более высоким температурам, а величина  $\text{tg } \delta$  падает для обоих кристаллографических направлений (рис. 1, *b* и 2, *b*).

Для того чтобы в силу прыжковой перезарядки произошло столь существенное возрастание диэлектрической проницаемости (более чем в 1000 раз), необходимы концентрации дефектов порядка  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Следует отметить, что такая сравнительно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне характерна для халькогенидов третьей группы ( $A^3B^6$  и  $A^3B^3C_2^6$ ) [20–24], кристаллизующихся в слоистую и цепочечную структуры. Вопрос о причинах столь высокой концентрации собственных дефектов в этих кристаллах поднимался каждый раз как при измерениях электропроводности, так и при исследовании диэлектрических свойств. Согласно [24], причиной дефектности структуры может быть наличие широкой области гомогенности кристаллов группы  $A^3B^3C_2^6$ , достигающей до 6–8 mol.%. Коэффициент сегрегации в области гомогенности меньше единицы, поэтому при выращивании монокристаллов существует большая вероятность отклонения состава от стехиометрии. Это в свою очередь будет способствовать возникновению большого количества дефектов стыковки слоев, вакансий, дислокаций. При этом нарушится трансляционная инвариантность кристаллической решетки и, как следствие, возникнут локализованные состояния с энергиями, попадающими в интервал значений, запрещенных в идеальном кристалле. В данном случае выше 300 К электропроводность имеет ионный характер, а прыжковая перезарядка локализованных

центров приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости.

### 3. Заключение

В кристаллах  $TiGaTe_2$  перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Их прыжковая перезарядка приводит к росту диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Скачкообразное разупорядочение кристалла, связанное с переходом в суперионное состояние, сопровождается аномальным поведением электрических и диэлектрических свойств. Показано, что механизм, приводящий к диэлектрической релаксации, связан с перескоком зарядов между заряженными центрами, возникающими в результате перехода системы в суперионное состояние. Последнее связано с диффузией ионов  $Ti$  по таллиевой подрешетке кристалла  $TiGaTe_2$ .

### Список литературы

- [1] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Н.А. Бахышов, Р.М. Сардарлы, П.Г. Иванитский, В.Г. Кротенко, В.И. Слисенко. ФТТ **26**, 1225 (1984).
- [2] М.В. Белоусов, Р.М. Сардарлы. ФТТ **27**, 662 (1985).
- [3] A.M. Panich, R.M. Sardarly. Physical properties of the low dimensional  $A^3B^6$  and  $A^3B^3C_2^6$  compounds. Nova Sci. Publ., Inc. N.Y. (2010). P. 287.
- [4] Э.М. Годжаев, Г.С. Оруджев, Д.М. Кафарова. ФТТ **46**, 811 (2004).
- [5] K. Okazaki, K. Tanaka, J. Matsuno, A. Fujimori, L.F. Mattheiss, S. Iida, E. Kerimova, N. Mamedov. Phys. Rev. B **64**, 4, 045 210 (2001).
- [6] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.Р. Сафарова. ФТП **44**, 610 (2010).
- [7] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 235 802 (2009).
- [8] M.H. Nanas, A.N. Anagnostopoulos. Phys. Rev. B **47**, 4261 (1993).
- [9] Л.С. Парфеньева, А.И. Шельх, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус. ФТТ **46**, 998 (2004).
- [10] Л.С. Парфеньева, А.И. Шельх, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. ФТТ **45**, 1991 (2003).
- [11] A.R. Jonscher. Scientific papers of the Institute of Electrical Engineering Fundamentals. Ser. Wspolpraca (Wydawnictwo Politechnik Wroclawskiej, Wroclaw) **16**, 1, 5 (1977).
- [12] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Ablullaev, F.T. Salmanov, A. Urbanovich, F. Garet, J.-L. Coutaz. Abstracts 17th Int. Conf. on ternary and multinary compounds. Baku (2010). P. 79.
- [13] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак. ФТП **31**, 714 (1997).
- [14] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерек, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. ФТП **33**, 270 (1999).

- [15] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья Ф.Х. Обайдат. ФТТ **49**, 1385 (2007).
- [16] О.Н. Чугай, А.С. Герасименко, В.К. Комарь, Д.С. Морозов, С.В. Олейник, В.М. Пузиков, И.М. Ризак, С.В. Сулима. ФТТ **52**, 2307 (2010).
- [17] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. ФТТ **44**, 1948 (2002).
- [18] Т.В. Панченко, Л.М. Карпова, В.М. Дуда. ФТТ **42**, 671 (2000).
- [19] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб (2000). Т. 1. 616 с.
- [20] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Ф.Т. Салманов. ФТТ **47**, 1665 (2005).
- [21] R.M. Sardarly, V.T. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, A.I. Nadjafov, O.A. Samedov, E.A. Zeynalova. Phys. Status Solidi A **203**, 11, 2845 (2006).
- [22] Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев. ФТП **47**, 1180 (2005).
- [23] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 612 (1998).
- [24] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Н.А. Эюбова, Т.С. Мамедов. Неорган. материалы **39**, 406 (2003).