

# Электретные состояния и фазовый переход в приповерхностном слое в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{TlGaSe}_2$

© Мир-Гасан Ю. Сеидов<sup>\*,\*\*</sup>, Р.А. Сулейманов<sup>\*,\*\*</sup>, Р. Хамоев<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Department of Physics, Gebze Institute of Technology,  
41400, Kocaeli, Turkey

<sup>\*\*</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: smirhasan@gyte.edu.tr

(Поступила в Редакцию 20 июня 2005 г.)

В окончательной редакции 27 октября 2005 г.)

Дано первое доказательство существования в сегнетоэлектрике-полупроводнике  $\text{TlGaSe}_2$  в температурной области  $T < 200$  К устойчивых внутренних электрических полей, связываемых с образованием в кристалле остаточной электретной поляризации. Экспериментально установлена существенная зависимость величины пика пирозлектрического тока, регистрируемого в окрестности фазового перехода (ФП) в сегнетоэлектрическую полярную фазу от значения температуры, при которой снималось с образца внешнее электрическое поле при предварительном охлаждении исследуемого кристалла от комнатной температуры. Полученные результаты обсуждены в рамках модели, предполагающей образование в сегнетоэлектрике  $\text{TlGaSe}_2$  внутренних электретных полей, связанных с зарядами, локализованными на уровнях как в объеме, так и на поверхности кристалла. Обнаружена резкая трансформация указанных полей в узкой области температур вблизи 135 К. На основе полученных фактов сделан вывод о наличии в  $\text{TlGaSe}_2$  ФП в приповерхностном слое вблизи температуры  $\sim 135$  К.

PACS: 64.70.Rh, 77.22.Ej, 77.80.Bh

## 1. Введение

Монокристаллы  $\text{TlGaSe}_2$  относятся к классу полупроводниковых материалов со слоистым типом кристаллической структуры, в которых с понижением температуры при атмосферном давлении реализуется фазовый переход (ФП) в сегнетоэлектрическую фазу через промежуточную по температуре несоизмеримую (INC) фазу. Рентгеноструктурные исследования показали [1], что в  $\text{TlGaSe}_2$  вблизи  $T_i \sim 120$  К имеет место ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы, описываемой пространственной группой симметрии  $C_{2h}^6$ , в INC-фазу, а при  $T_c \sim 100$  К ФП из INC-фазы в соизмеримую (CN) сегнетоэлектрическую фазу, сопровождаемый удвоением параметра элементарной ячейки  $c$ . ФП в INC-фазу связан с конденсацией мягкой моды в точке бриллюэновской зоны с координатой  $\mathbf{k} = (\delta, \delta, 0.25)$ , где  $\delta \sim 0.12$  — параметр несоизмеримости. При  $T_c \sim 100$  К величина  $\delta$  скачком обращается в нуль и кристалл переходит в полярную CN-фазу, являющуюся фазой несобственного сегнетоэлектрика с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя.

Ряд экспериментальных фактов, полученных исследованием температурных зависимостей диэлектрической проницаемости [2], акустической эмиссии [3], теплоемкости [4], линейного коэффициента теплового расширения [5], оптических [6] и др. характеристик  $\text{TlGaSe}_2$ , указывают на возможность реализации ФП в этом соединении и при иных температурных точках, отличных от  $T_i$  и  $T_c$ . Так, например, в [7] в окрестности  $\sim 135$  К рассматривается возможность существования в  $\text{TlGaSe}_2$  поверхностного ФП.

Полупроводниковые свойства слоистого кристалла  $\text{TlGaSe}_2$  стали предметом интенсивных исследований уже с самого начала получения совершенных монокристаллов. В работах ряда исследователей [8,9] показано, что многие специфические полупроводниковые свойства слоистого кристалла  $\text{TlGaSe}_2$  связаны с существованием в нем глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне. В то же время известно [10,11], что наличие глубоких уровней в запрещенной зоне и высокая фоточувствительность полупроводника являются причиной возникновения в нем остаточной поляризации — электретного состояния.

В связи с этим целью настоящей работы явилось выявление и изучение остаточных электретных состояний в  $\text{TlGaSe}_2$ , а также установление характера взаимного влияния сегнетоэлектрической и остаточной электретной поляризации в этом кристалле. Удалось установить, что многие специфические особенности в температурном поведении ряда физических параметров  $\text{TlGaSe}_2$ , в том числе вблизи структурных ФП в них, определяются характером указанных выше взаимодействий. Кроме того, установлено, что электретная поляризация, возникающая в этом кристалле, претерпевает существенную трансформацию в узкой области температур 130–135 К. Характер такой перестройки позволил сделать вывод о существовании в  $\text{TlGaSe}_2$  ФП вблизи поверхности.

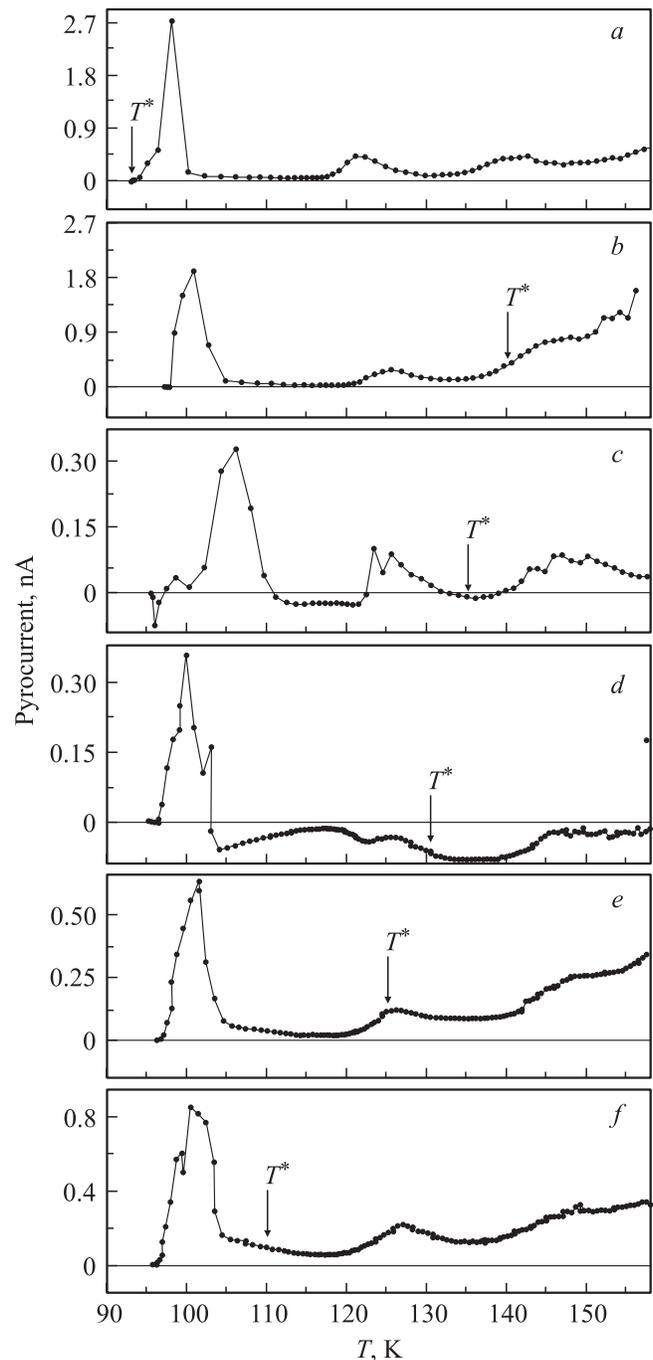
## 2. Образцы и методика измерений

Для измерений использовались специально подобранные высокоомные (удельное сопротивление кристаллов при комнатной температуре было выше  $\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ )

образцы  $\text{TiGaSe}_2$  с хорошей фоточувствительностью. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной  $\sim 1$  мм и площадью поверхности  $\sim 30$  мм<sup>2</sup>, вырезанные из выращенного модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллического слитка. В качестве электродов использовалась электропроводящая серебряная паста. Контакты наносились на зеркальные поверхности слоев кристалла  $\text{TiGaSe}_2$ , перпендикулярные кристаллографической оси  $c$ . Во время измерений образец располагался на медном хладопроводе азотного криостата. Исследования проводились в динамическом режиме со скоростью изменения температуры от 0.1 до 20 K/min. Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью  $\pm 10^{-2}$  K. Применялась следующая процедура измерений: сначала образец охлаждался в темноте до температуры кипения жидкого азота и выдерживался при этой температуре в течение  $\sim 30$  min (это условие обеспечивало исчезновение начальных неравновесных состояний в низкотемпературной CN-фазе). Затем в динамическом режиме с заданной линейной скоростью изменения температуры образец  $\text{TiGaSe}_2$  нагревался в темноте до комнатной температуры. Параллельно в режиме короткозамкнутого образца (обычный режим измерения пирозлектрического тока) регистрировался ток короткого замыкания, протекающий через образец (пирозлектрический ток в окрестности сегнетоэлектрического ФП). Все последующие измерения производились аналогичным образом, с той лишь разницей, что охлаждение образца от комнатной температуры производилось в присутствии внешнего поляризирующего электрического поля напряженностью 400 V/cm, которое отключалось от образца при различных температурах: 150, 140, 135, 130, 125, 120, 115, 110, 105, 100 и 93 K.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что пирозлектрический эффект является чувствительным и достаточно информационным методом, широко применяющимся в исследовании структурных ФП в сегнетоэлектриках [12]. Какая-либо информация, касающаяся исследований структурных ФП в слоистом кристалле  $\text{TiGaSe}_2$  методом пирозлектрического эффекта, в имеющейся литературе отсутствовала. Одним из результатов настоящей работы следует считать установление оптимальных условий проведения эксперимента, при соблюдении которых пик пирозлектрического тока в окрестности сегнетоэлектрического ФП в  $\text{TiGaSe}_2$  надежно регистрируется. Как оказалось, пик пирозлектрического тока в окрестности точек структурных ФП в  $\text{TiGaSe}_2$  надежно регистрируется только в случае, если линейная скорость нагрева образца составляет  $\sim 15$  K/min и выше. Подчеркнем, что все приведенные в настоящей работе экспериментальные кривые пирозлектрического тока получены при скорости нагрева образца  $\text{TiGaSe}_2$ , равной 20 K/min.



Температурные зависимости пирозлектрического тока, измеренные на образце  $\text{TiGaSe}_2$  в режиме нагрева со скоростью изменения температуры 20 K/min. Образец был предварительно охлажден в постоянном электрическом поле напряженностью 400 V/cm от комнатной температуры до различных температур  $T^*$ , отмеченных на рисунке стрелками: *a* — 93, *b* — 150, *c* — 135, *d* — 125 и *f* — 110 K.

На части *a* рисунка приведена кривая температурной зависимости тока короткого замыкания  $i(T)$ , протекающего через образец  $\text{TiGaSe}_2$ , полученная при нагреве образца от 80 K до комнатной температуры после его предварительного охлаждения в темноте в присутствии

поляризующего внешнего электрического поля до 93 К. Как видно из части *a* рисунка, кривая  $i(T)$  характеризуется рядом аномалий в виде пиков при температурах  $T_c \sim 100$  К,  $T_i \sim 120$  К,  $\sim 140$  К и выше (аномалии на кривой  $i(T)$  в области более высоких температур на рисунке не показаны). Вопрос о наличии структурных ФП в  $\text{TlGaSe}_2$  в области  $\sim 140$  К и выше, хотя и широко обсуждается в литературе [3,4,6], все же изучен недостаточно в силу отсутствия однозначных экспериментальных доказательств. Следует отметить, что обнаружение заметной аномалии на температурной зависимости пироэлектрического тока в окрестности  $T_i$  в  $\text{TlGaSe}_2$  является весьма нетривиальным обстоятельством с точки зрения существующих физических представлений о свойствах INC-фаз [13]. По имеющимся представлениям [14], такое поведение пироэлектрического тока в окрестности  $T_i$  связано с затягиванием в температурную область существования INC-фазы вследствие структурного несовершенства реальных кристаллов.

Кривая  $i(T)$ , представленная на части *b* рисунка, получена на образце, предварительно охлажденном в темноте в присутствии поляризующего электрического поля от комнатной температуры до 150 К. Затем внешнее поле выключалось, и кристалл с закороченными электродами охлаждался до 80 К и выдерживался некоторое время в сегнетоэлектрической фазе. Как видно из части *b* рисунка, кривая  $i(T)$  подобна температурной зависимости пироэлектрического тока, приведенной на части *a*. Последнее означает, что охлаждение образца под внешним электрическим полем до температуры 150 К сопровождается созданием в кристалле устойчивых внутренних электрических полей — электретной поляризации. При дальнейшем охлаждении образца в закороченном состоянии в темноте до 80 К происходит поляризация кристалла под действием внутреннего поля электрета. При этом внутреннее поле электрета оказывает такое же воздействие на сегнетоэлектрическую поляризацию, как и внешнее монодоменизирующее поле.

На части *c* рисунка приведена кривая  $i(T)$ , полученная на образце после его предварительного охлаждения под постоянным электрическим полем от комнатной температуры до 135 К. После этого внешнее поляризующее поле с образца снималось, электроды закорачивались и кристалл охлаждался до 80 К. Сравнительный анализ кривых  $i(T)$ , представленных на частях *a–c*, показывает, что поляризация образца внешним электрическим полем до температуры 135 К приводит к резкому уменьшению почти на порядок величины максимума пиротока в окрестности сегнетоэлектрического ФП и температурному смещению его положения на 4–5 К в сторону более высоких температур. Кроме того, кривая  $i(T)$  на части *c* характеризуется наличием в температурной области, предшествующей максимуму пироэлектрического тока при  $T_c$  и в области 130–135 К, „отрицательных“ участков, в которых направление  $i(T)$  противоположно направлению пиротока, показанного на части *a* и *b*.

На части *d* приведена кривая  $i(T)$ , полученная для образца  $\text{TlGaSe}_2$  после его предварительного охлаждения в присутствии постоянного электрического поля до температуры 130 К. Из части *d* видно, что максимум  $i(T)$  вновь обнаруживается в окрестности  $T_c$ ; отсутствует „отрицательный“ участок в температурной области, примыкающий к максимуму пироэлектрического тока при  $T_c$  со стороны низких температур; выше  $T_c$  и вплоть до 160 К направление  $i(T)$  противоположно направлению пиротока, показанного на части *a* и *b*.

Последующие измерения зависимостей  $i(T)$  производились после предварительного охлаждения образца  $\text{TlGaSe}_2$  во внешнем поляризующем электрическом поле в темноте от комнатной температуры до 125, 120, 115, 110, 105, 100 и 93 К соответственно. На кривой  $i(T)$  (часть *e*), полученной на образце  $\text{TlGaSe}_2$ , предварительно охлажденном в темноте под внешним поляризующим электрическим полем до 125 К, можно выделить следующие особенности: пик пиротока несколько увеличивается по абсолютной величине по сравнению с данными, представленными на части *c* и *d*, и вновь регистрируется в точке ФП при  $T_c = 100$  К; на кривой  $i(T)$  не наблюдается температурных областей, в которых пироэлектрический ток изменяет знак. При дальнейших циклах измерений  $i(T)$  после предварительной поляризации кристалла во внешнем электрическом поле до перечисленных выше температурных точек наблюдается практически одна и та же картина температурной зависимости пироэлектрического тока: максимум пиротока постепенно растет по величине, не меняя своего температурного положения (см., например, часть *f* рисунка).

Таким образом, существенные различия в поведении  $i(T)$  образца  $\text{TlGaSe}_2$  наблюдаются лишь в узком температурном интервале 130–135 К.

Анализ всех изложенных выше результатов экспериментальных исследований пироэлектрического эффекта в  $\text{TlGaSe}_2$  проведем на основе хорошо известной модели электретного состояния в сегнетоэлектриках-полупроводниках, предложенной и всесторонне изученной В.М. Фридкиным и сотрудниками [10,11]. Указанная модель применительно к слоистому кристаллу  $\text{TlGaSe}_2$ , являющемуся также сегнетоэлектриком-полупроводником, будет выглядеть следующим образом.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о наличии в поляризованном образце  $\text{TlGaSe}_2$  одновременно существующих и конкурирующих устойчивых внутренних электрических полей с противоположными направлениями вектора индукции электрического поля. Внутреннее электрическое поле, имеющее такое же направление, что и внешнее поляризующее электрическое поле, сосредоточено в тонком приповерхностном слое кристалла („прямое поле“, согласно общепринятой терминологии [10,11]) и обусловлено зарядами, инжектируемыми со стороны электрических контактов (анода и катода) и накопленными в основном в узких приэлектродных областях вблизи контактов. Устойчивое внутреннее электрическое поле,

направление которого противоположно внешнему поляризуемому электрическому полю, сосредоточено в объеме кристалла („обратное поле“ [10,11]) и обусловлено „замораживанием“ в кристалле после приложения поляризуемого однородного внешнего электрического поля определенной дипольной конфигурации ионизированных глубоких примесных центров. Поляризация сегнетоэлектрика за счет „обратного поля“ электрета, сосредоточенного в объеме кристалла, приводит к специфическим особенностям, детально изученным в [10,11], суть которых сводится к следующему: 1) сдвигу температуры сегнетоэлектрического ФП в сторону более высоких температур; 2) появлению „отрицательного“ участка на кривой пирозлектрического тока, примыкающего к пику  $i(T)$  в окрестности сегнетоэлектрического ФП со стороны более низких температур.

Ясно, что величина и направление суммарного тока короткого замыкания текущего через образец будут определяться соотношением между „прямым“ и „обратным“ внутренними полями в кристалле. Согласно [10,11], доминирующим оказывается вклад „прямого“ поля. Усиления „обратного поля“ можно добиться, используя различные внешние воздействия на кристаллы [10,11].

Таким образом, выявленный в настоящей работе характер сегнетоэлектрической поляризации  $\text{TiGaSe}_2$  при его предварительной поляризации внешним электрическим полем, прикладываемым к кристаллу при его охлаждении в темноте от комнатной температуры до 150 К и ниже 125 К, определяется доминирующим вкладом „прямого поля“ электрета, сосредоточенного в узком приповерхностном слое образца. Характер сегнетоэлектрической поляризации  $\text{TiGaSe}_2$  при его предварительной поляризации внешним электрическим полем, прикладываемым к кристаллу при его охлаждении в темноте от комнатной температуры до узкой области температур в окрестности  $\sim 135$  К, определяется существенным уменьшением относительной роли „прямого“ поля электрета, сосредоточенного вблизи поверхности кристалла. Последнее возможно, если в кристалле, не подвергнутом никаким внешним воздействиям, происходит резкий рост проводимости приповерхностного слоя в узком температурном интервале, охватывающем 135 К. Отметим в связи с этим, что в [7] на основе исследования ИК-спектров отражения было указано на возможность существования ФП в приповерхностном слое  $\text{TiGaSe}_2$ . Такой ФП вполне может привести к отмеченному выше поведению проводимости, если учесть, что в интересующей нас области температур проводимость  $\text{TiGaSe}_2$  является примесной. Резкий рост проводимости приповерхностного слоя может быть следствием соответствующего поведения энергии активации примеси, меняющейся согласно поведению диэлектрической проницаемости вблизи ФП.

Таким образом, на основе исследования пирозлектрического эффекта в  $\text{TiGaSe}_2$  можно сделать вывод о возможности существования приповерхностного ФП в

области температур 135 К. Полагаем также, что изложенный выше метод исследования пирозлектрического тока можно рассматривать как новый и достаточно простой подход к получению информации о механизмах протекания ФП вблизи поверхности в сегнетоэлектрических кристаллах.

Авторы благодарят Л.Р. Тагирова за интерес к работе и плодотворные обсуждения.

## Список литературы

- [1] D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 3699 (1990).
- [2] V.P. Aliev, S.S. Babaev, T.G. Mammadov, M.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *Sol. Stat. Commun.* **128**, 25 (2003).
- [3] В.П. Гололобов, В.М. Перга, И.Н. Саливонов, Е.Е. Щиголь. *ФТТ* **34**, *1*, 115 (1992).
- [4] Е.С. Крупников, Ф.Ю. Алиев. *ФТТ* **30**, *10*, 3158 (1988).
- [5] Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. *ФНТ* **27**, *8*, 915 (2001).
- [6] С.Г. Абдуллаева, Н.Т. Мамедов, Ш.С. Мамедов, Ф.А. Мустафаев. *Неорган. материалы* **25**, *11*, 35 (1989).
- [7] Н.И. Агладзе, Б.П. Антанюк, В.М. Бурлаков, Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин. *ФТТ* **23**, *11*, 3289 (1981).
- [8] С.Г. Абдуллаева, В.А. Алиев, Н.Т. Мамедов, М.К. Шейнман. *ФТП* **17**, *10*, 1787 (1983).
- [9] S.G. Abdullaeva, V.A. Aliev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **69**, K33 (1982).
- [10] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики-полупроводники*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [11] В.М. Фридкин. *Фотосегнетоэлектрики*. Наука, М. (1979). 284 с.
- [12] В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. *Пирозлектрический эффект и его практическое применение*. Наукова думка, Киев (1985). 224 с.
- [13] В.В. Гладкий, С.Н. Каллаев, В.А. Кириков, Л.А. Шувалов, Б. Бржузина. *ФТТ* **23**, *1*, 313 (1981).
- [14] *Incommensurate Phase in Dielectrics 1. Fundamentals* / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1986). P. 43.