

Релаксорные свойства и механизм проводимости γ -облученных кристаллов TlInS_2

© Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Ф.Т. Салманов

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

E-mail: sardarli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 19 октября 2004 г.)

В кристалле TlInS_2 определена плотность состояний уровней, связанных с радиационными дефектами, определен радиус локализации дефектного центра и длина прыжка носителей. Показано, что путем воздействия γ -облучения можно изменить диэлектрические свойства сегнетоэлектриков и получить устойчивое релаксорное состояние. Перенос заряда в области существования этого состояния осуществляется путем туннелирования с электронных уровней в запрещенной зоне через потенциальные барьеры, обусловленные несоизмерной сверхструктурой кристалла TlInS_2 .

В последние годы интенсивно исследуются релаксоры — сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами. Интерес к этому классу сегнетоэлектриков обусловлен перспективой их использования в качестве системы для накопления информации. Кроме того, поскольку легирующая примесь образует полярные наноразмерные домены, релаксоры являются модельными объектами для использования в интенсивно развивающейся области нанотехнологии.

Соединение TlInS_2 является кристаллом, в котором обнаружены температурные неустойчивости кристаллических решеток, приводящие к сегнетоэлектрическому упорядочению. В настоящее время однозначно установлено, что эти соединения стехиометрического состава являются несобственными сегнетоэлектриками с несоизмерной фазой.

Наши предыдущие исследования [1–4] показали, что легирование кристалла TlInS_2 некоторыми примесями приводит к сильной релаксации диэлектрической восприимчивости в области несоизмерной фазы. Было установлено, что причиной релаксации является возникновение наноразмерных полярных доменов, приводящих к тому, что упорядоченной фазе предшествует состояние дипольного или сегнетоэлектрического стекла. Легирующие атомы, приводящие к возникновению релаксорного состояния, в свою очередь образуют уровни прилипания в запрещенной зоне полупроводникового сегнетоэлектрика TlInS_2 . Носители заряда, заселяя эти уровни, оказываются пространственно ограниченными, и как следствие проводимость в этом случае осуществляется посредством туннелирования через потенциальные барьеры. Это и наблюдалось при исследовании процесса переноса заряда в кристаллах TlInS_2 , легированных Fe, Mn и Cr, т.е. была установлена безактивационная, температурно-независимая прыжковая проводимость в этих кристаллах в области несоизмерной фазы.

Влияние электронного и γ -облучения на температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и электропроводности $\sigma(T)$ кристаллов TlInS_2 исследовалось в работах [5,6]. Было показано, что элек-

тронное облучение дозами до 10^{16} elec/cm² приводит к небольшому росту T_C , дальнейшее облучение до дозы 10^{17} elec/cm² смещает T_C вниз по температурной шкале на 30 К. γ -облучение TlInS_2 дозой 10^8 R не обнаружило сколь-либо существенного влияния на зависимости $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$.

Цель настоящей работы — установление возможности получения релаксорного состояния в кристалле TlInS_2 путем γ -облучения и изучение механизма проводимости в области существования устойчивого релаксорного состояния. Приводятся результаты исследования влияния γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TlInS_2 в температурной области 150–250 К.

Монокристаллы TlInS_2 были выращены модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера. Измерения проводились на гранях, вырезанных перпендикулярно плоскостям спайности. Измерения $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ проводились с помощью моста переменного тока E7–12 на частоте 1 МГц с использованием термпары медь–константан при шаге 0.1 К/min. Образцы представляли собой параллелепипеды размером $5 \times 2 \times 2$ mm.

Облучение образцов (Co^{60}) проводилось при комнатной температуре. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце и составляла 100, 200 и 400 Mrad. Измерения $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ проводились после каждого облучения.

На рис. 1 приведены зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла TlInS_2 для необлученных (кривая 1) и облученных (кривые 2–4) образцов дозами 100, 200 и 400 Mrad. Как видно из рисунка, дозы облучения до 200 Mrad слабо влияют на зависимость $\varepsilon(T)$, приводя лишь к уменьшению величины максимумов исследованной зависимости. Такая доза γ -облучения для этих кристаллов является, по всей видимости, лишь легкой ионизирующей радиацией и играет роль активирующего фактора для таких процессов, как миграция точечных дефектов, примесей, доменных границ и переходов метастабильных состояний в стабильные. Иными словами, наблюдается радиационно-стимулированное старение образцов, не приводящее к

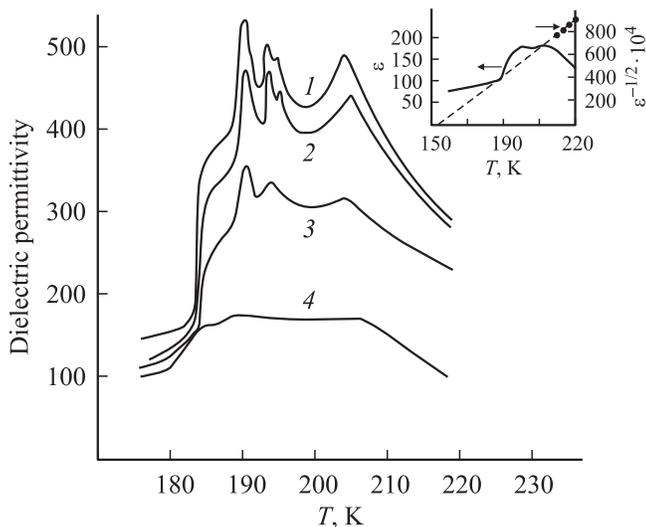


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ кристалла TlInS_2 : 1 — без облучения, 2–4 — облученные дозами 100, 200 и 400 Mrad соответственно. На вставке к рисунку приведена зависимость $\varepsilon^{-1/2}(T)$ для кривой 4.

изменениям температуры фазовых переходов и энергетического спектра кристалла. При достижении экспозиционной дозы в 400 Mrad наблюдается радикальное изменение зависимости $\varepsilon(T)$. Обнаруживается сильное размытие кривой $\varepsilon(T)$ в температурной области $T_C - T_i$ и расширение ее в область высоких температур (кривая 4). Как известно [7,8], размытый характер зависимости $\varepsilon(T)$ является необходимым условием существования релаксорного состояния. Достаточным же условием является то, что диэлектрическая проницаемость меняется не по закону Кюри–Вейса $\varepsilon = C/(T - T_0)$, а по закону $\varepsilon = A + B(T - T_0)^{-2}$. Эту зависимость демонстрирует вставка на рис. 1. Как видно из рисунка, зависимость $\varepsilon^{-1/2}(T)$ пересекает температурную ось при $T_f = 156$ К (температура Фогеля–Фулчера). Эта характеристическая для релаксорного сегнетоэлектрика температура указывает на температуру, при которой происходит замораживание полярных диполей, и кристалл из состояния сегнетоэлектрического (или дипольного) стекла переходит в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние. Эта температура характеризуется также в том, что при ней происходит температурное заполнение ловушечных центров, и локализованные заряженные примеси оказываются нейтральными.

Как известно [7], основной причиной, приводящей к размытию фазового перехода, является наличие неупорядоченного распределения зарядов в кристалле. Тот факт, что при облучении дозой в 400 Mrad мы получаем релаксорный сегнетоэлектрик или сегнетоэлектрическое стекло, указывает на то, что при облучении в объеме кристалла возникают зарядовые центры. На данном этапе исследований можно сделать только предположение о природе этих центров. Это могут быть радиацион-

ные дефекты, образуемые за счет энергии электронных возбуждений, создаваемых радиацией. Спектр этих электронных возбуждений довольно широк, однако, на наш взгляд, наиболее вероятным механизмом образования радиационных дефектов является многократная ионизация одного из атомов анионной подрешетки (механизм Варли [8]). Суть предложенного механизма состоит в том, что при двух- (или более) кратной ионизации анионный атом оказывается заряженным положительно и его нормальное положение в узле, окруженном катионами, неустойчиво. В результате электростатического взаимодействия с положительно заряженными катионами такой положительно заряженный анион выталкивается в междоузлие, где впоследствии и нейтрализуется. Рожденный дефект вносит энергетические уровни в запрещенную зону кристалла; термозаполнение этих уровней и будет определять нижнюю температурную границу существования сегнетоэлектрического стекла [9,10].

Известно, что наличие примеси в полупроводнике приводит к возникновению локализованных состояний с энергиями вблизи уровня Ферми [11–13]. По этим локализованным состояниям осуществляются прыжки носителя заряда, оказывающие существенное влияние как на электрические, так и на диэлектрические свойства полупроводникового сегнетоэлектрика. Следует отметить, что даже в специально не легированных кристаллах TlInS_2 , TlGaSe_2 и TlGaS_2 , согласно [14–17], имеет место прыжковая проводимость.

Рассмотрим температурную зависимость проводимости на переменном токе (σ_{ac}) кристалла TlInS_2 в температурной области существования несоизмеримой фазы. Измерения выполнены в интервале частот $10^3 - 10^6$ Hz. На рис. 2 приведена температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ исходного кристалла TlInS_2 и облученного дозой в 400 Mrad. На рис. 2, b можно выделить три температурные области, характеризующиеся различными механизмами переноса зарядов. Высокотемпературная область, до температуры $T_d = 250$ К соответствующая температуре перехода соединения в релаксорное состояние (температура Бернса), имеет экспоненциальный характер с наклоном 0.32 eV и соответствует термовозбуждению носителей в разрешенную зону. В температурном интервале $T_d - T_f$ проводимость характеризуется монотонно убывающей энергией активации. Измерения частотной зависимости электропроводности при температуре 200 К в области частот $10^3 - 10^6$ Hz показали, что эта зависимость близка к зависимости $f^{0.8}$. Эти данные свидетельствуют о том, что перенос заряда в этой температурной области осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми [12,13]. С другой стороны, именно в этой температурной области соединения TlInS_2 находится в состоянии дипольного стекла, что связано с процессом локализации зарядов на дефектах. Таким образом, возникает уникальная возможность управлять динамикой

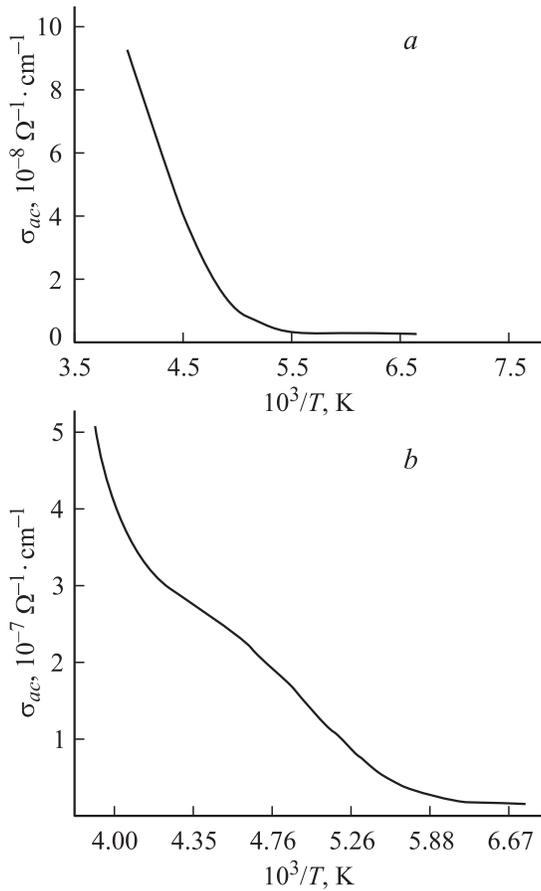


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности $\sigma_{ac}(T)$ кристаллов TlInS_2 : *a* — для исходного кристалла, *b* — облученного дозой 400 Mrad.

решеточной подсистемы, находящейся в несоизмерной фазе, посредством воздействия на энергетический спектр электронной подсистемы дефектов.

Проводимость, частотная зависимость которой при $f \ll \nu$ имеет вид $\sigma \sim f^{0.8}$, согласно [12,13], должна описываться следующим выражением:

$$\sigma(f) = \frac{\pi^3 e^2 k T [N_F(E)]^2}{96} \alpha^{-5} f \left[\ln \left(\frac{\nu}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_f — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, $a = 1/\alpha$ — радиус локализации, α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\Psi = e^{-ak}$, ν — частота фонона. При помощи выражения (1) вычислена плотность состояния на уровне Ферми по экспериментально измеренным значениям проводимости в температурной области, в которой соединение TlInS_2 находится в состоянии дипольного стекла. При $T = 200$ К $\nu = 10^{12}$ Hz, $f = 10^6$ Hz получаем

$$N_F^2 = 2.4 \cdot 10^{47} \sigma_{ac}(f) \alpha^{-5}. \quad (2)$$

Если предположить, что концентрация радиационных дефектов в TlInS_2 порядка 10^{18} cm^{-3} , то характерные размеры локализованных нанобластей будут $a \approx 10$ nm. Если считать эти размеры радиусом локализации, $\sigma_{ac}(f)$ — в $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, то плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний примет значение $N_F = 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. В случае термически активированных перескоков носителей между локализованными состояниями среднее время прыжка с участием фонона определяется следующим выражением [12,13]:

$$\tau^{-1} = \nu \exp(-2\alpha R). \quad (3)$$

Здесь R — средняя длина прыжка из одного локализованного состояния в другое. Из экспериментальной зависимости $\sigma_{ac}(f)$ для τ^{-1} можно найти среднюю частоту, при которой выполняется зависимость $f^{0.8}$, что соответствует среднему времени прыжка $\tau = 2 \mu\text{s}$.

Средняя длина прыжка вычислялась по формуле

$$R = (1/2\alpha) \ln(\nu/f). \quad (4)$$

Поскольку частоты фононов имеют порядок $\nu = 10^{12}$ Hz, в нашей измеряемой области частот длина перескоков будет колебаться в области 105 nm, что примерно в 10 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

В работах [14–17] измерена *ac*- и *dc*-проводимость в специально не легированных кристаллах TlInS_2 и его слоистых структурных аналогах TlGaS_2 и TlGaSe_2 . Следует отметить, что во всех этих кристаллах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Для измерений поперек слоев эта проводимость была преобладающей над проводимостью по разрешенной зоне вплоть до $T = 200$ К. Аналогичные результаты были также получены для слоистых кристаллов GaS и GaSe [18]. В этой работе делается предположение, что прыжковая проводимость связана с анионными вакансиями. Природа неконтролируемых дефектов в TlInS_2 , которые и приводят к прыжковой проводимости, при сравнительно высоких температурах может быть различной. Причиной этого могут быть как анионные, так и катионные [2] вакансии, разупорядочение в стыковке слоев и другие дефекты. Однако, как было отмечено в [3], эти дефекты не приводят к релаксации диэлектрической проницаемости, а следовательно, и к состоянию дипольного или сегнетоэлектрического стекла.

Температурная область, лежащая между T_f и T_d , характеризуется участком, в котором наблюдается слабая температурная зависимость проводимости (210–240 К, рис. 2, *b*). Следует отметить, что такой характер проводимости при низких температурах ($T < 170$ К) характерен для кристаллов этого класса [14–17]. Он свидетельствует о наличии безактивационной прыжковой проводимости, при которой прыжки носителей заряда по локализованной зоне происходят с испусканием фонона [13].

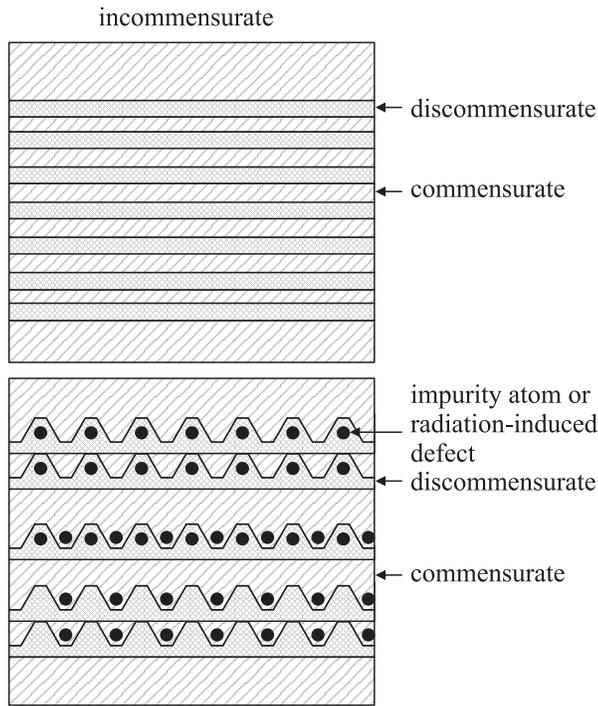


Рис. 3. *a* — модель структуры формирования несоизмерной фазы в кристалле TlInS_2 . *b* — три возможных варианта возникновения пирамидальных островков при наведении радиационных дефектов или введении примесных атомов.

Для γ -облученного соединения TlInS_2 такой характер проводимости наблюдается ниже 170 К, т.е. в упорядоченной сегнетоэлектрической фазе. Механизм же ослабления температурной зависимости участка проводимости в температурной области $T_f - T_d$, на наш взгляд, принципиально иной. Как известно, эта температурная область характеризуется нарушением трансляционно-инвариантной периодичности кристаллической решетки TlInS_2 и возникновением сверхструктуры, не кратной исходной трансляции решетки. В этом случае происходит расщепление параболических зон в минизоны, разделенные малыми запрещенными энергетическими зонами и имеющими зону Бриллюэна, определяемую периодом сверхрешетки. В работах [19,20] теоретически рассмотрено прохождение тока в структурах со сверхрешетками показано, что протекание тока определяется резонансным туннелированием через разделяющие ямы потенциальные барьеры. При этом надо учесть, что дефекты, образованные радиационным воздействием, имеют радиус локализации 10 nm, т.е. могут пространственно квантоваться и образовывать структуры с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (квантовые точки). Согласно [21], нижний предел для размера квантовой точки определяется из условия, при котором хотя бы один электронный уровень существует в квантовой точке. Этот размер не должен быть меньше 4 nm. По нашему мнению, при измерениях $\sigma(T)$ в области несоизмерной фазы

возникают условия, при которых энергетические уровни квантовой точки оказываются в потенциальных ямах, вызванных сверхрешеткой кристалла TlInS_2 . Резонансное туннелирование осуществляется с электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, что и приводит к наблюдаемому ослаблению температурной зависимости проводимости в области существования релаксорного состояния.

На рис. 3, *a* приводится модель структуры формирования несоизмерной фазы в кристалле TlInS_2 . Несоразмерную фазу можно представить себе как структуру с последовательно чередующимися полностью разупорядоченными и упорядоченными областями. На рис. 3, *b* приводится три возможных варианта возникновения пирамидальных островков при наведении радиационных дефектов или введении примесных атомов.

Таким образом, проведенные комплексные исследования $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ в γ -облученных кристаллах TlInS_2 позволили установить связь между динамикой поведения релаксоров, в которых релаксорное состояние возникает вследствие закрепления неоднородной поляризации в нанобластях в результате локализации зарядов на дефектах, с электрической проводимостью, которая имеет прыжковый характер и обусловлена термоактивными переходами с уровней дефектов. На основе проведенных исследований определена плотность состояний уровней дефектов в облученном кристалле TlInS_2 , определен радиус локализации и длина прыжка. Показано, что путем воздействия на электронную подсистему можно изменить диэлектрические свойства релаксоров. Предполагается, что перенос заряда в области существования устойчивого релаксорного состояния связан с туннелированием с электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, вызванные сверхрешеткой кристалла TlInS_2 .

Список литературы

- [1] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, В.А. Алиев. ФТТ **45**, 6, 1067 (2003).
- [2] A. Sardarli, I.M. Filanovsky, R.M. Sardarli, O.A. Samedov, I.Sh. Sadigov, I.I. Aslanov. Proc. of Int. Conf. on MEMS, NANO and Smart Systems. Banff, Alberta, Canada (2003). P. 159.
- [3] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Н.А. Эюбова, Т.С. Мамедов. Неорган. материалы **39**, 4, 406 (2003).
- [4] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов, И.Ш. Садыхов. ФТТ **45**, 6, 1085 (2003).
- [5] A.K. Aliev, E.Z. Aliev, B.A. Natig, R.M. Sardarly. Phys. Stat. Sol. (a) **114**, 119 (1989).
- [6] А.У. Шелег, К.В. Иодковская, С.В. Родин, В.А. Алиев. ФТТ **39**, 6, 1088 (1997).
- [7] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wilting. J. Appl. Phys. **68**, 6, 2916 (1990).
- [8] J.H.O. Varley. Nature **174**, 886 (1954).

- [9] Р.Ф. Мамин. ФТТ **43**, 7, 1262 (2001).
- [10] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова. ФТТ **46**, 7, 1224 (2004).
- [11] R.M. Sardarli, O.A. Samedov, I.Sh. Sadykhov. *Ferroelectrics* **298**, 275 (2004).
- [12] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир. М. (1974). 472 с.
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука. М. (1979). 416 с.
- [14] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 1, 48 (1998).
- [15] С.Н. Мустафаева. ФТТ **46**, 6, 979 (2004).
- [16] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 4, 612 (1998).
- [17] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. ФТТ **38**, 1, 14 (1996).
- [18] V. Angelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Piccolo, L. Vasanelli. *IL Nuovo Cimento B* **38**, 2, 327 (1977).
- [19] Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис. ФТП **5**, 707 (1971).
- [20] R. Tsu, L. Esaki. *Appl. Phys. Lett.* **22**, 562 (1973).
- [21] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов. Д. Бимберг. ФТП **32**, 385 (1998).