

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ КРИСТАЛЛОВ TlGaSe<sub>2</sub>

**Р.М. САРДАРЛЫ, О.А. САМЕДОВ, Г.Р. САФАРОВА, И.Ш. САДЫГОВ**

*Институт Радиационных Проблем  
Национальной Академии Наук Азербайджана  
AZ1143, г. Баку, ул. Ф.Агаева 9*

Получены интеркалированные Ag кристаллы TlGaSe<sub>2</sub>. Показано, что в интеркалированных кристаллах TlGaSe<sub>2</sub> наблюдается подавление диэлектрической проницаемости и поляризации в направлении перпендикулярном оси *c* и их рост по направлению кристаллографической оси *c*.

Intercalated by Ag crystals TlGaSe<sub>2</sub> are investigated. It is shown, that in intercalated TlGaSe<sub>2</sub> crystals there are suppression of dielectric permeability and polarization in a direction perpendicularly *c* axes and their growth on *c* direction.

Одной из привлекательных особенностей слоистых структур является возможность внедрения в их межслоевое пространство инородных атомов или органических соединений. При этом удается получить структуру с чередующимися наноразмерными слоями металла-полупроводника, диэлектрика-полупроводника и т.д. Кроме того, интеркалирование расширяет круг исследованных материалов и может привести к появлению новых свойств в этих структурах.

Слоистые соединения обладают структурой, состоящей из отдельных слоев. Связь между слоями слабая Ван-дер-Ваальсовая, а между атомами внутри слоя – сильная ковалентная. Слабая связь между слоями позволяет вводить в пространство между ними (ловушки Ван-дер-Ваальса) посторонние ионы, атомы и молекулы.

В настоящее время доказана возможность интеркалирования слоистых кристаллов дихалькогенидов, трихалькогенидов, халькогеокофосфатов и оксигалогенидов переходных металлов (таких, как TlS<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub>, NiHS<sub>3</sub>, FeOCl и т.д.), иодидов свинца и висмута (PbI<sub>2</sub>, BiI<sub>2</sub>), фторида серебра (Ag<sub>2</sub>F), некоторых цианидов и графита [1].

В работах [2-3] показана возможность интеркалирования слоистых полупроводниковых монокристаллов типа A<sub>3</sub>B<sub>6</sub> (InSe и GaSe) ионами щелочных и щелочноземельных металлов, органическими молекулами антрацена, атомами теллура, а также возможность проведения комбинированного интеркалирования разными сортами интеркалянта.

При интеркаляции полупроводниковых кристаллов их проводимость существенно изменяется. Как показано в работе [4] внедрение в InSe и GaSe ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> и Ba<sup>+2</sup> приводит к уменьшению электропроводности  $\sigma_{\perp}$  (перпендикулярно слоям), за счет уменьшения перекрытия волновых функций носителей заряда разных слоев. Вдоль слоев также наблюдалось незначительное уменьшение  $\sigma_{\parallel}$  (параллельно слоям), которое приписано увеличению доли ионных связей в слоях. В итоге, в результате интеркалирования, степень анизотропии электропроводности  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$  увеличивается. Однако при интеркаляции теллуrom степень анизотропии кристаллов InSe уменьшалась. Авторы связывают это с уменьшением электропроводности вдоль слоев за счет уменьшения концентрации свободных носителей заряда и с увеличением электропроводности в направлении перпендику-

лярно слоям за счет образования, так называемых, ковалентных мостиков между слоями при интеркаляции. При интеркалировании InSe органическими молекулами антрацена [5] анизотропия электропроводности повышается за счет увеличения межслоевого энергетического барьера кристалла. В работах [9, 10] исследованы фотопроводимость и экситонные характеристики интеркалированных кристаллов TlGaSe<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub>, было установлено, что после интеркаляции фототок в примесной области кристалла TlInS<sub>2</sub> растет, а экситонные характеристики кристалла TlGaSe<sub>2</sub> претерпевают ряд изменений.

В имеющихся в нашем распоряжении литературных источниках мы не обнаружили работ связанных с исследованиями сегнетоэлектрических свойства интеркалированных кристаллов. В связи с тем, что TlGaSe<sub>2</sub> является одновременно и полупроводником и сегнетоэлектриком представляется интересным провести комплексное исследование анизотропии сегнетоэлектрических свойств после интеркаляции.

Интеркалирование пластинок монокристаллов TlGaSe<sub>2</sub> осуществлялось методом тянущего поля. При этом использовались два метода нанесения серебра на отполированные торцы кристалла TlGaSe<sub>2</sub>. В первом случае, один конец кристалла опускался в нормальный раствор AgNO<sub>3</sub> и прикладывалось поле, и второй, на торец кристалла напыляли серебро. В первом случае, эффективность внедрения была очень низкой, и требовалось большее время (об эффективности введения Ag судили по диэлектрическим измерениям), во втором случае процесс проходил более эффективно. Кристаллохимический анализ структуры TlGaSe<sub>2</sub> показывает, что основной структурной единицей соединения является двумерно-периодический слой, состоящий из групп тетраэдров Ga<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>. Они представляют собой объединение четырех элементарных тетраэдров GaSe<sub>4</sub>, размещенных по алмазному закону вокруг центрального пустого октаэдра Se<sub>6</sub>. Подобные слои кристалла передаются параллельно кристаллографической плоскости (001) (перпендикулярно оси *c*). Каждый следующий тетраэдрический слой повернут по отношению к предыдущему слою на 90°. Такое чередование слоев приводит к образованию тригонально-призматических пустот, удобных для заполнения ионами Tl<sup>1+</sup>. В них связи между монослоями GaSe<sub>2</sub> – ковалент-

ные, а между слоями имеет место слабое Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие.

На рисунке 1 приводятся температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  для неинтеркалированного  $TlGaSe_2$  в двух геометриях перпендикулярно оси  $c$  (кривая 1) и по направлению оси  $c$  (кривая 2). Как видно из рисунка, в неинтеркалированном  $TlGaSe_2$  аномалия на зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдается при температуре 114К. Эта особенность связывается с несобственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом [6]. Измерения зависимости  $\epsilon(T)$  после интеркалирования (рис.2) кристалла  $TlGaSe_2$  показали, что наблюдаемая особенность смещается по температурной шкале в область высоких температур и оказывается равной 120К. Кроме того, значение  $\epsilon$ , соответствующее температуре фазового перехода растет.

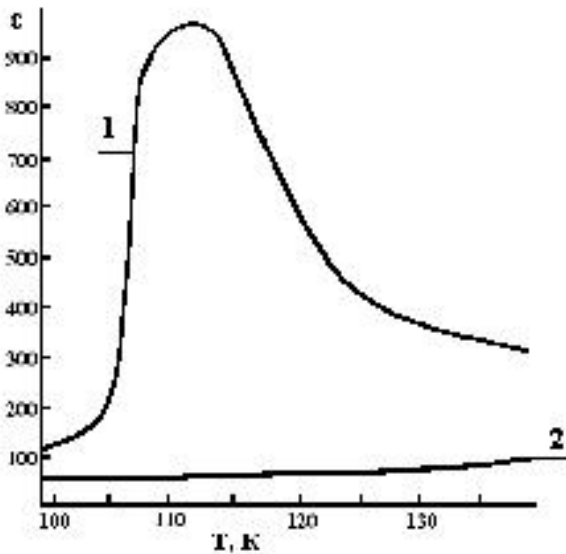


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon(T)$  для неинтеркалированных кристаллов  $TlGaSe_2$ : кривые 1 – перпендикулярно оси  $c$ ; кривые 2 – вдоль оси  $c$ .

На рисунке 2 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  интеркалированных серебром кристаллов  $TlGaSe_2$  перпендикулярно оси  $c$  (кривая 1), по направлению оси  $c$  (кривая 2) и температурная зависимость  $\epsilon^{-1/2}(T)$  перпендикулярно оси  $c$  (кривая 1'), по направлению оси  $c$  (кривая 2'). Как видно из рисунка, диэлектрическая проницаемость  $TlGaSe_2<Ag>$ , в области температур фазовых переходов, (как по направлению оси  $c$ , так и перпендикулярно ей) увеличивается в несколько раз. Зависимости  $\epsilon^{-1/2}(T)$  пересекают температурную ось при  $T_{\perp}=105K$ (перпендикулярно оси  $c$ ) и  $T_{\parallel}=70K$ (по оси  $c$ ).

Как известно [6], в чистом кристалле  $TlGaSe_2$  спонтанная поляризация наблюдается только в направлении перпендикулярно оси  $c$  (рис.1). В интеркалированных же кристаллах  $TlGaSe_2<Ag>$  по оси  $c$  наблюдается узкая петля диэлектрического гистерезиса. Такое поведение сегнетоэлектрических свойств мы недавно наблюдали и в интеркалированных кристаллах  $TlInS_2$  [7, 8]. В то же время, по направлению перпендикулярно оси  $c$  максимальное значение спонтанной поляризации уменьшается.

При интеркаляции кристалла  $TlGaSe_2$  серебром атомы  $Ag$  проникают между слоями и прикрепляются к слою благодаря связям между атомами  $Ag$  и группой атомов  $Tl, Ga$  и  $Se$ . Переход части электронов из атомов на слой  $TlGaSe_2$  приводит к изменению электронной плотности проводящих слоев и появлению около этих слоев заряженных групп  $Ag$  на расстояниях несколько меньших Ван-дер-Ваальсовых. В результате, по направлению перпендикулярно слоям образуются ковалентные мостики между слоями и внедренными атомами серебра.

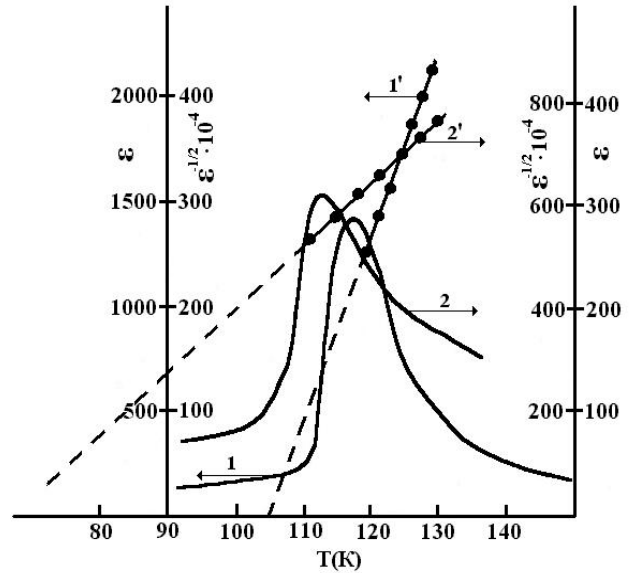


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon(T)$  (кривые 1 и 2) и  $\epsilon^{-1/2}(T)$  (кривые 1' и 2') для интеркалированных серебром кристаллов  $TlGaSe_2$ : кривые 1 и 1' – перпендикулярно оси  $c$ ; кривые 2 и 2' – вдоль оси  $c$ .

Наши предыдущие исследования показали, что интеркаляция слоистых кристаллов  $TlInS_2$  приводит к возникновению устойчивого релаксорного состояния [7, 8]. Интеркаляция сегнетоэлектрических кристаллов самостоятельно приводит к сильной релаксации диэлектрической восприимчивости, которая, как и в первом случае, совпадает с температурной областью существования несоответствующей фазы. Таким образом, причиной диэлектрической релаксации в первом случае является зарядовая неупорядоченность внутри слоя, во втором случае - зарядовая неупорядоченность между слоями. Эти оба фактора оказывают влияние на сегнетоэлектрическое упорядочение, приводящее к тому, что упорядоченной фазе предшествует состояние сегнетоэлектрического стекла. Также видно, что интеркаляция кристалла  $TlGaSe_2$  расширяет температурный интервал существования сегнето-стеклольного состояния.

Таким образом, при интеркаляции кристалла  $TlGaSe_2$  серебром, он становится релаксорным сегнетоэлектриком как по направлению оси  $c$ , так и перпендикулярно ей.

В работе [5], внедряемый в монокристаллы  $InSe$  теллур, методом диффузии становится акцепторной примесью, однако, при интеркаляции теллуром, степень анизотропии кристаллов  $InSe$  уменьшается. Авторы связывают это с образованием ковалентных мостиков между слоями при внедрении атомов теллура, т.е. теллур входит в  $InSe$

в виде ячеек роста. Интеркалирование GaSe атомами Li, Na и K приводило к образованию в образце поляризационного состояния в направлении оси *c*, которое зависело от сорта вводимой примеси и характера ее распределения. Это состояние сохранялось длительное время.

Образование поляризации при интеркаляции также наблюдалось в кристалле InSe при внедрении ионов Na<sup>+</sup> [2]. Показано, что для не интеркалированного InSe рассеяние носителей заряда происходит на неполярных оптических фононах, а для образцов, интеркалированных ионами Na<sup>+</sup>, при 105K происходит переход от рассеяния на неполярных оптических фононах к рассеянию на поляризационных фононах. Эти перемены авторы объясняли поляризацией кристаллической решетки InSe при интеркалировании ионов натрия.

Анализируя литературные данные и результаты собственных экспериментов, можно сказать, что если при интеркаляции атомы внедряются в кристалл в виде ячеек роста, то за счет связей этих атомов с решеткой появляется поляризация. Поэтому можно полагать, что при интеркаляции кристалла TlGaSe<sub>2</sub> серебром атомы Ag прикрепляются к слою благодаря связям между атомами Ag и группой атомов Tl, Ga и Se. Переход части электронов из атомов на слой TlGaSe<sub>2</sub> приводит к изменению электронной плотности проводящих слоев и появлению около этих слоев заряженных групп Ag на расстояниях несколько меньших Ван-дер-Ваальсовых. В результате, в направлении перпендикулярном слоям образуются ковалентные мостики между слоями и внедренными атомами серебра, что в свою очередь приводит к образованию проекции поляризации в этих направлениях (рис. 3(4)).

Кроме того, эти ковалентные мостики уменьшают поляризацию в направлениях, поперечных естественной оси *c*.

Таким образом, образование между слоями кристалла TlGaSe<sub>2</sub>, интеркалированного Ag, ковалентных мостиков ответственно за подавление диэлектрической проницаемости и поляризации в поперечном направлении и их увеличение по естественным направлениям кристаллографической оси *c* (001).

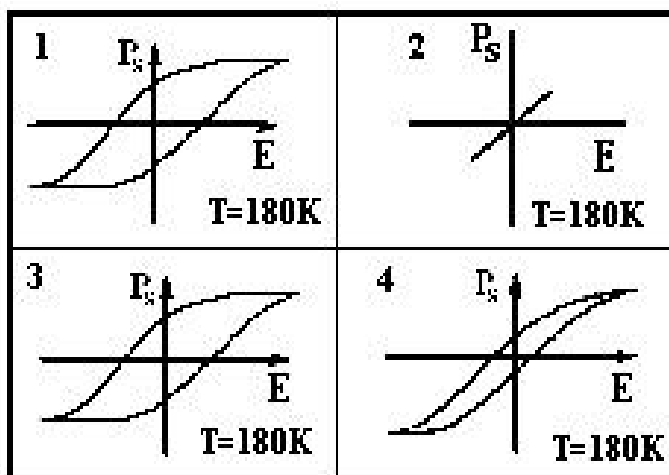


Рис. 3. Петля диэлектрического гистерезиса для неинтеркалированных (кривая 1 – вдоль слоев; кривая 2 – перпендикулярно слоям) и интеркалированных кристалла TlGaSe<sub>2</sub> при температуре 180K (кривая 3 –вдоль слоев; кривая 4 – перпендикулярно слоям).

[1]. К.Ф.Товстюк. Полупроводниковое материаловедение. Киев, Наукова Думка, 1984, 264 с.  
 [2]. З.Д.Ковалюк, П.И.Савицкий, К.Д.Товстюк. Неорганические материалы, т.28, №2, 1982, с.209.  
 [3]. И.В.Минтянский, И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.В.Гаврилюк. ФТТ, т.28, в.4, 1986, с.1263.  
 [4]. И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.П.Юрценюк. Неорганические материалы, т.17, №3, 1981, с.412.  
 [5]. И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.П.Юрценюк. Физическая электроника, №22, 1981, с.181.  
 [6]. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, E.I.Mardukhaeva and T.A.Gabidov Solid State Communications, v.77, No.6, p.453-455, 1991.  
 [7]. R.M.Sardarli, I.Sh.Sadigov, E.A.Zeynalova, T.Y.Sardarli. International Conference "Fizika-2005", 7-9 June 2005, No.104, p.396-400.  
 [8]. P.M.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов Э.А.Зейналова. Azərbaycan MEA Xəbərləri. Fiz.-riyaz və texn. elmləri ser. N2, 2006, s.154.  
 [9]. С.Н.Мустафаева, М.М.Асадов, В.А.Рамазанзаде. Неорганические материалы, 1995, т.31, в.3, с.318.  
 [10]. С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. ФТП, 1998, т.32, в.2, с.145.

Received: 10.02.2007