



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
İyun  
June 2005  
Июнь

№104  
səhifə  
page 396-400  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ Ag КРИСТАЛЛОВ TlInS<sub>2</sub>

САРДАРЛЫ Р.М., САМЕДОВ О.А., САДЫХОВ И.Ш.,  
ЗЕЙНАЛОВА Э.А., САРДАРЛЫ Т.Ю.

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана  
AZ1143, Баку, пр. Г.Джавида 31а, [sardarli@yahoo.com](mailto:sardarli@yahoo.com), Тел: 439-36-31*

В окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода исследованы диэлектрические  $\epsilon(T)$ , поляризационные  $P_S$  и электрические  $\sigma(T)$  свойства интеркалированных серебром кристаллов TlInS<sub>2</sub>. Установлено, что в этих кристаллах зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\sigma(T)$  становятся изотропными, появляется  $P_S$  при измерениях по направлению оси  $c$  (в неинтеркалированных образцах  $P_S$  наблюдается только в направлении, перпендикулярном оси  $c$ ). Сделано предположение, что ответственными за наблюдаемые особенности являются ковалентные мостики, возникающие между слоями и интеркалированными атомами серебра.

В литературе существует много работ, посвященных изучению влияния интеркаляции на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства слоистых кристаллов типа  $A^3B^3$  и  $A^3B^3C^6_2$  [1-5]. Суммируя различные аспекты влияния интеркалирования на эти свойства можно заключить, что общей чертой этого влияния является возможность управления параметрами этих материалов, в частности, электрическими и сегнетоэлектрическими свойствами.

Соединение TlInS<sub>2</sub> является кристаллом, в котором, обнаружены температурные неустойчивости кристаллической решетки, приводящие, к сегнетоэлектрическому упорядочению. В настоящее время однозначно установлено, что эти соединения стехиометрического состава являются несобственными сегнетоэлектриками с несоразмерной фазой.

Наши предыдущие исследования [5-9] показали, что легирование кристалла TlInS<sub>2</sub> некоторыми примесями (в основном Ян-Теллеровскими катионами) приводит к сильной релаксации диэлектрической восприимчивости в области несоразмерной 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 релаксационного состояния, в свою очередь образуют уровни прилипания в запрещенной зоне полупроводникового сегнетоэлектрика TlInS<sub>2</sub>. Носители заряда, заселяя эти уровни, оказываются простран-

ственно ограниченными, и как следствие, проводимость в этом случае осуществляется посредством туннелирования через потенциальные барьеры. Это и наблюдалось нами при исследовании процесса переноса заряда в кристаллах TlInS<sub>2</sub>, легированных Fe, Mn, и Cr, то есть была установлена безактивационная, температурно-независимая прыжковая проводимость в этих кристаллах в области несоразмерной фазы.

Одним из прекрасных особенностей слоистых кристаллов, является их способность к интеркалированию. То есть, способность допускать проникновение инородных атомов в Ван-дер-ваальсовскую щель без существенного искажения массива основной решетки. Это становится особенно интересным (актуальным), при наличии в матричной решетке несоразмерной сверхструктуры, поскольку открывает возможность формирования квантовых точек. То есть, зона Бриллюэна слоистого кристалла с несоразмерной сверхструктурой в направлении оси  $C$  свернется на кратное число периода сверхрешетки, а поскольку оптические дисперсионные ветви в этом направлении бездисперсионны [10], то и плотность состояний в этом направлении будет иметь линейчатый характер, а это согласно [11], является основным критерием возникновения условия пространственного квантования.

По имеющимся у нас литературным данным, не было обнаружено работ связанных с исследованиями сегнетоэлектрических свойств интеркалированных кристаллов.

Интеркаляция осуществлялась методом тянущего электрического поля [13]. В качестве интеркалянта были выбраны ионы серебра (Ag), которые позволяют реализовывать эффективную интеркаляцию образцов без их разрушения. Ширина Ван-дер-ваальсовой щели равна  $\approx 3\text{\AA}$ , тогда как ионный радиус Ag равен  $r_{\text{Ag}}=1,28\text{\AA}$ .

Монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  представляли собой прямоугольные параллелепипеды, имеющий верхний металлический электрод. Их помещали в стеклянную ячейку с интеркалянтом таким образом, чтобы нижняя грань образца соприкасалась с поверхностью раствора. В ячейке, под нижней гранью монокристаллов, находился графитовый электрод. К данной системе прикладывалось внешнее электрическое поле: (-) минус – к верхнему контакту на всю верхнюю грань образца, (+) плюс – к графитовому электроду.

Под действием внешнего постоянного электрического поля происходило внедрение ионов Ag в межслоевое пространство кристалла  $\text{TlInS}_2$ . Режим интеркалирования образцов задавался величиной плотности тока  $j$ . При этом степень интеркалирования определялась произведением  $jt$ .

В настоящей работе сообщается об исследовании слоистых сегнетоэлектриков-полупроводников  $\text{TlInS}_2$ , в результате которого были изучены их диэлектрические, поляризационные и электрические свойства.

На рисунках 1 (в направлении 100) и 2 (в направлении 001) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  для чистых (неинтеркалированных) кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Как видно из рисунков 1 и 2 сильная диэлектрическая аномалия связанная с фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние, сопровождается петлей диэлектрического гистерезиса (рис.1). Измерения же  $\epsilon(T)$  и  $P_s$  перпендикулярно естественным слоям кристалла, не обнаруживает существенных аномалий в зависимости  $\epsilon(T)$ , а также, отсутствует петля диэлектрического гистерезиса (рис.2). Результаты измерений  $\epsilon(T)$  и  $P_s$  после интеркаляции приведены на рисунках 3 и 4. Как видно из рисунка 3 в этом случае отсутствует анизотропия в зависимости  $\epsilon(T)$ , а диэлектрическая петля наблюдается, как при измерениях вдоль слоев, так и перпендикулярно слоям (рис. 4).

Полученные по диэлектрическим измерениям результаты показывают, что диэлектрическая проницаемость интеркалированных кристаллов по оси  $c$  увеличивается в несколько раз относительно исходного соединения. В чистом кристалле петли диэлектрического гистерезиса по оси  $c$  не наблюдаются, так как спонтанная поляризация направлена по оси (100) (рис. 2). Напротив, в интеркалированном кристалле  $\text{TlInS}_2$  по оси  $c$  появляется петля гистерезиса. В то же время по оси (100) интеркалированного кристалла спонтанная поляризация уменьшается относительно исходного соединения (рис. 4).

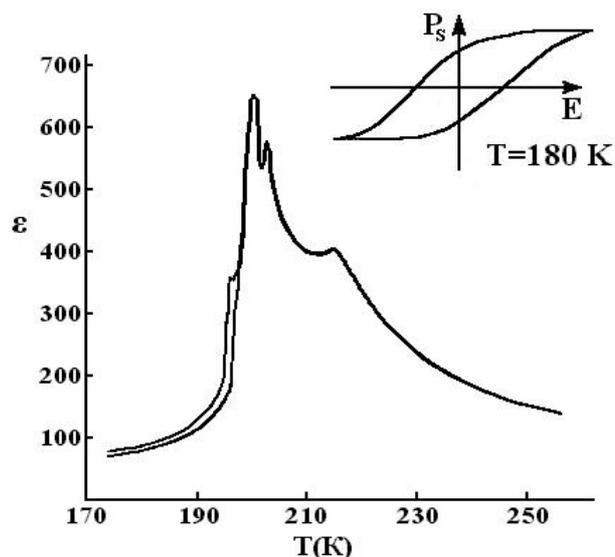


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и петля диэлектрического гистерезиса для кристалла  $\text{TlInS}_2$  вдоль слоев.

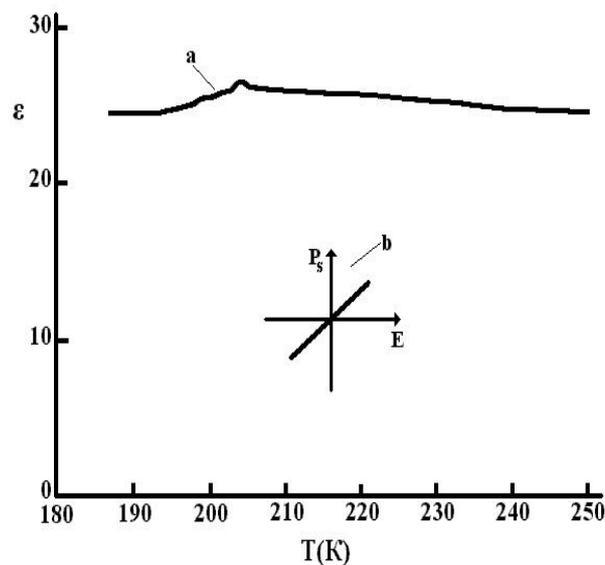


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и петля диэлектрического гистерезиса для кристалла  $\text{TlInS}_2$  вдоль оси  $c$ .

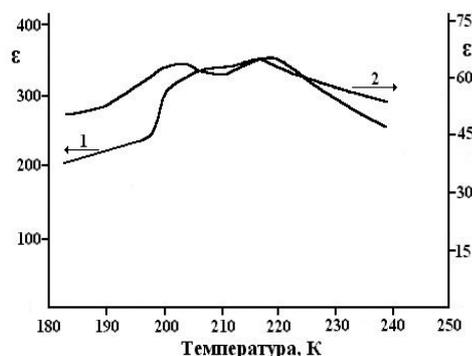


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  для интеркалированных

кристаллов  $\text{TlInS}_2$ : кривая 1 – вдоль слоев; кривая 2 – по направлению оси  $c$ .

Проанализируем результаты, полученные при интеркаляции  $\text{TlInS}_2$  атомами серебра, которая приводит к изменениям анизотропии диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации.

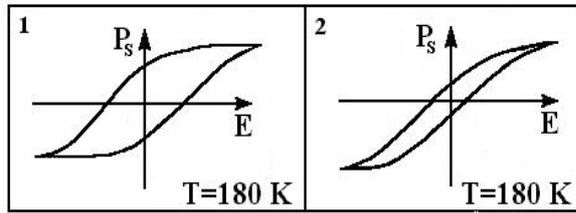


Рис.4. Зависимости  $P_s(E)$  для интеркалированных кристаллов  $\text{TlInS}_2$ : кривая 1 – вдоль слоев; кривая 2 – по направлению оси  $c$ .

Как известно, при интеркаливании слоистых кристаллов интеркалянт может проникать в Ван-дер-ваальсовские щели в двух видах: в атомном виде (не связанном жестко с решеткой) или же в виде ячеек роста (жестко связанных с решеткой) [14]. Так в работе [14] показано, что кривые ЯМР, снятые на примесях  $^7\text{Li}$  в  $\text{SnTe}$  напоминают структуру и форму ЯМР поглощения  $\text{Li}$  в жидкости. Это указывает на то, что литий движется так же, как и в жидкости, а не занимает определенное положение равновесия. В этом смысле состояние интеркалированного лития аналогично состоянию жидкости. Отсюда следует, что атомы лития не связаны жестко с решеткой кристалла  $\text{SnTe}$ .

Теллур, внедряемый в монокристаллы  $\text{InSe}$  методом диффузии [16], становится акцепторной примесью, однако, при интеркаляции теллуром, степень анизотропии кристаллов  $\text{InSe}$  уменьшается. Авторы связывают это с образованием ковалентных мостиков между слоями при внедрении атомов теллура, т.е. теллур входит в  $\text{InSe}$  в виде ячеек роста.

Интеркалирование  $\text{GaSe}$  атомами  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  приводило к образованию в образце поляризационного состояния в направлении оси  $c$ , которое зависело от сорта вводимой примеси и характера ее распределения [17]. Это состояние сохранялось длительное время.

Образование поляризации при интеркаляции также наблюдалось в кристалле  $\text{InSe}$  при внедрении ионов  $\text{Na}^+$  [16]. Показано, что для не интеркалированного  $\text{InSe}$  рассеяние носителей заряда происходит на неполярных оптических фононах, а для образцов, интеркалированных ионами  $\text{Na}^+$ , при 105K происходит переход от рассеяния на неполярных оптических фононах к рассеянию на поляризационных фононах. Эти перемены авторы объясняли поляризацией кристаллической решетки  $\text{InSe}$  при интеркаливании 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  $\text{TlInS}_2$

серебром атомы  $\text{Ag}$  прикрепляются к слою благодаря связям между атомами  $\text{Ag}$  и группой атомов  $\text{Tl}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{S}$ . Переход части электронов из атомов на слой  $\text{TlInS}_2$  приводит к изменению электронной плотности проводящих слоев и появлению около этих слоев заряженных групп  $\text{Ag}$  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. 4). Кроме того, эти ковалентные мостики уменьшают поляризацию в направлениях, поперечных естественной оси  $c$ .

Таким образом, образование между слоями кристалла  $\text{TlInS}_2$ , интеркалированного  $\text{Ag}$ , ковалентных мостиков ответственно за подавление диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и поляризации в поперечном направлении и их увеличение по направлениям кристаллографической оси  $c$  (001).

Рассмотрим особенности поведения температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  интеркалированных  $\text{Ag}$  кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . На рисунках 5 и 6 приводятся результаты измерения  $\sigma(T)$  для чистых кристаллов  $\text{TlInS}_2$  (перпендикулярно, и параллельно оси  $c$  соответственно).

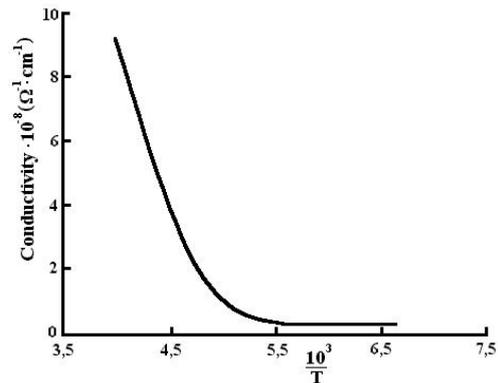


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  кристалла  $\text{TlInS}_2$  в направлении слоев.

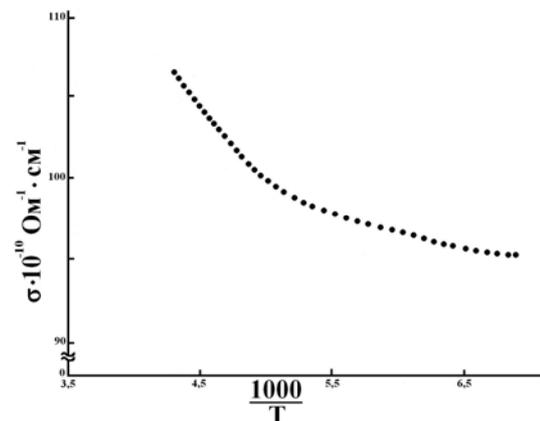


Рис.6. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  кристалла  $\text{TlInS}_2$  по направлению оси  $c$ .

Как видно из рисунка 7 (кривая 1), в температурной области 214-293K температурная зависимость  $\sigma_{\parallel}(10^3/T)$  в направлении (100) для интеркалированного серебром образца  $\text{TlInS}_2$  имеет длинный экспоненциальный участок. Дальнейшее

уменьшение температуры до 170K приводит к уменьшению  $\sigma_{\parallel}$ , а области 170-150K  $\sigma_{\parallel}$  не зависит от температуры.

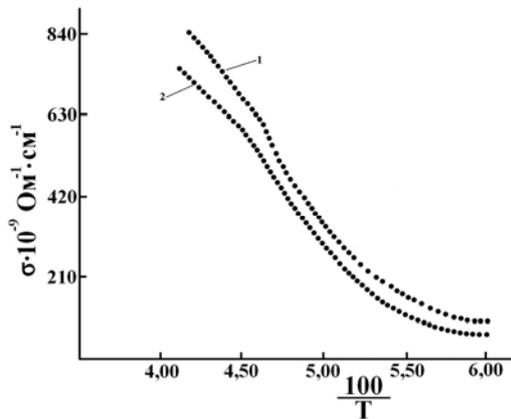


Рис.7. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  для интеркалированных кристаллов  $TlInS_2$ : кривая 1 – вдоль слоев; кривая 2 – по направлению оси  $c$ .

На рисунке 8 (кривая 1) показана зависимость  $\ln \sigma_{\parallel}$  от  $T^{-1/4}$ . Как видно из рисунка, на данной зависимости происходит спрямление всех экспериментальных точек, что позволяет нам говорить о том, что в данной области температур в интеркалированном кристалле  $TlInS_2 < Ag >$  посредством прыжковой проводимости происходит перенос заряда вдоль слоев. Этот перенос осуществляется по состояниям, которые лежат в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми,  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ . Наклон прямой  $\ln \sigma_{\parallel}$  от  $T^{-1/4}$  составлял  $T_0 \approx 5,3 \cdot 10^6$  К.

Плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми может быть определена из формулы, приведенной в этой работе:

$$N_F = \frac{16}{T_0 \cdot K \cdot a^3}, \quad (1)$$

где  $K$  – постоянная Больцмана,  $a$  – радиус локализации. Для интеркалированных монокристаллов  $TlInS_2 < Ag >$   $N_F \sim 1,8 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Значение радиуса локализации было принято равным  $a = 14 \text{ \AA}$  по аналогии с кристаллом  $GaS$ .

Длина прыжков  $R$  носителей заряда при различных температурах была определена из формулы:

$$R(T) = \frac{3}{8} a \cdot T_0^{1/4} T^{-1/4} = 67,4 \text{ \AA}, \quad (2)$$

Для изученного температурного интервала средняя длина прыжков составила  $\sim 67,4 \text{ \AA}$ . Данное значение примерно в 4,8 раза превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда ( $a = 14 \text{ \AA}$ ). Как уже было отмечено, в температурной области 150-170K проводимость интеркалированных монокристаллов  $TlInS_2 < Ag >$  не зависит от температуры. Это говорит о том, что вдоль слоев кристалла имеет место безактивационная прыжковая проводимость.

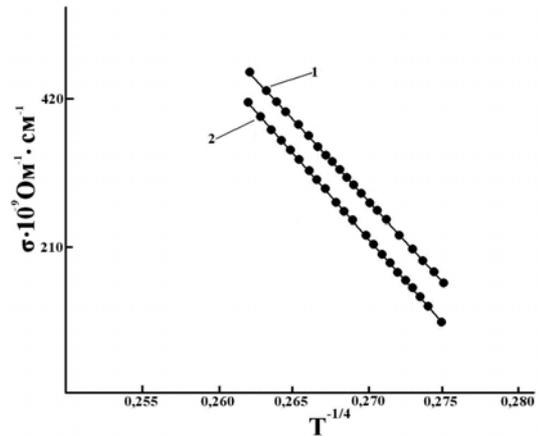


Рис.8. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  в координатах Мотта для интеркалированных кристаллов  $TlInS_2$ : кривая 1 – вдоль слоев; кривая 2 – по направлению оси  $c$ .

Большое значение  $N_F$ , полученное для интеркалированных кристаллов  $TlInS_2 < Ag >$ , указывает на их близость к аморфным полупроводникам по энергетической структуре. Сильно деформированные или разорванные химические связи, свойственные аморфному состоянию, приводят к проявлению акцепторных свойств. Такие дефекты играют большую роль в кристаллах со слоистой или цепочечной структурой. Наличие таких дефектов объясняет высокую плотность состояний вблизи уровня Ферми. Проведенная нами интеркаляция влияет на увеличение степени разупорядочения, которая приводит к концентрации локализованных электронных состояний. Иными словами, образцы  $TlInS_2$ , подвергнутые интеркаляции серебром, представляют собой беспорядочное сочленение областей ближнего порядка. Высокая проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне обусловлена существованием дефектных центров высокой концентрации  $N_i = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Таким образом, выше температуры 216K механизмом проводимости кристалла  $TlInS_2 < Ag >$  является зонной. В области температур 216-170K при прыжках носителей заряда с одного локализованного центра на другой поглощаются фононы. При  $T < 170$ К проводимость перестает зависеть от температуры. В этом случае прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов. На рисунке 7 приведена также температурная зависимость проводимости поперек слоев  $\sigma_{\perp}$  (кривая 2) для интеркалированных кристаллов  $TlInS_2 < Ag >$ . Из рисунка видно, что в направлении естественной оси  $c$  проводимость  $TlInS_2 < Ag >$  значительно увеличивается по сравнению с исходным кристаллом  $TlInS_2$ . Увеличение электропроводности в направлении  $c$ , при высоких концентрациях интеркалянта, связано с реализацией перехода типа диэлектрик-металл (переход Мотта) во внедренном в полупроводниковую матрицу  $TlInS_2$  слоя серебра. В этом случае происходит перекрытие волновых функций внедренных атомов, сопровождающееся значительным ростом электропроводности интеркалированного кристалла, который начинает

вносить существенный вклад в электропроводность кристалла. Наличие проводящей пленки серебра между слоями  $\text{TlInS}_2$  приводит к понижению потенциального межслоевого барьера, вследствие чего движение носителей в направлении оси  $c$  кристалла значительно облегчается. Поэтому в направлении  $c$  электропроводность увеличивается.

Из зависимостей  $\sigma(T)$  в Аррениссовых  $\sigma(1/T)$  (рис. 7, крив. 2) и Моттовских  $\sigma(1/T)^{1/4}$  координатах (рис. 8, кривая 2) определены: плотность локализованных состояний  $N_F$ ; энергия активации  $E_a=0,12$  эВ; длина прыжков  $R=68\text{\AA}$  при различных температурах в направлении оси  $c$ .

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по изучению процессов переноса заряда в интеркалированных образцах  $\text{TlInS}_2\langle\text{Ag}\rangle$  как в продольном, так и в поперечном направлениях по оси  $c$  в широком температурном интервале, позволяют утверждать, что в этих образцах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая при дальнейшем уменьшении температуры становится безактивационной.

Как известно слоистые кристаллы являются анизотропными. Анизотропия электрических свойств

всех слоистых соединений связана в первую очередь с тем, что электроны могут свободно двигаться внутри слоев, так как между слоями перекрытие электронных волновых функций мало из-за Ван-дер-ваальсова характера взаимодействия слоев. Наибольший интерес представляют слоистые соединения, в которых анизотропия является экстремально сильной, и по существу приводит почти к двумерному движению электронов в кристалле.

Доказано, что если интеркалированный слой находится в непроводящем «диэлектрическом» состоянии, то внедренные атомы расположены далеко друг от друга, их волновые функции не перекрываются и анизотропия увеличивается. Если интеркалированных слой имеет «металлический» характер, происходит перекрытие волновых функций внедренных атомов. Это сопровождается значительным ростом электропроводности слоя интеркалянта, который начинает играть существенную роль в электропроводности. В результате, анизотропия электропроводности кристалла  $\text{TlInS}_2\langle\text{Ag}\rangle$  уменьшается.

- 
- [1]. Гусейнов Г.Д., Мустафаева С.Н., Багирзаде Э.Ф., Абдуллаев Э.Г. Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1986, № 10, с.1739.
- [2]. Ковалюк З.Д., Сердюк А.И., Товстюк К.Д. Украинский Физический Журнал, 1984, т.28, № 7, с.1096.
- [3]. Guseinov G.D., Guseinov S.G., Kerimova E.M., Ismailov M.Z., Rustamov V.D., Rzaeva L.A. Matter Res. Bull., 1978, v.13, N 9, p.975.
- [4]. Guseinov G.D., Mustafaeva S.N., Bagirzade E.F., Abdullaev E.G., Guseinov S.G. Solid State Commun., 1985, v.55, N 11, p.991.
- [5]. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш., Алиев В.А.. ФТТ. т.45, в.6, 2003, с.1067.
- [6]. Sardarli A., Filanovsky I.M., Sardarli R.M., Samedov O.A., Sadigov I.Sh., Aslanov I.I. Proceedings of International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems. Banff, Alberta, Canada, July 20 to July 23, 2003, p.159.
- [7]. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш., Наджафов А.И., Эюбова Н.А., Мамедов Т.С.. Неорганические материалы. т.39, №4, 2003, с.406.
- [8]. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Наджафов А.И., Садыхов И.Ш.. ФТТ. т.45, в.6, 2003, с.1085.
- [9]. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш.. ФТТ. т.46, в.10, 2004, с.1917.
- [10]. Сардарлы Р.М. Колебательные спектры соединений  $\text{A}^3\text{B}^3$  и  $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6$ . Элм, Баку, 2004, 225с.
- [11]. Алферов Ж.И. Физика и техника полупроводников. 1998, т.32, № 1, с.3.
- [12]. Scholz G., Joensen P., Reyes J.M., Frindt R.F. Physica, 1981, 105B, p.214.
- [13]. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Физическая электроника, 1981, № 22, с.181.
- [14]. Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. Киев, Наукова Думка, 1984, 264с.
- [15]. Tovstyuk K.D., Baran S.R., Rakin G.V. Phys. Status Solidi (B), 1972, v.51, N 1, p.197.
- [16]. Ковалюк З.Д., Савицкий П.И., Товстюк К.Д. Неорганические материалы, 1982, т.18, № 2, с.209.
- [17]. Минтянский И.В., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Гаврилюк С.В. ФТТ, 1986, т.28, в.4, с.1263.
- [18]. Fivas R.C., Sahmid Ph.E. D.Reidel publishing company, Dordecht, Holland, 1976, p.343.