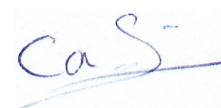


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи

Кааби Сабах Абед Давуд



ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-
ПОЛУПРОВОДНИКОВ $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

2.2.2. Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А. В. Скрипаль

Саратов – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений и сокращений	5
. Введение	6
. 1 Структурные, электрофизические и оптические свойства полупроводниковых соединений $A^3B^3C^6_2$	16
.	
1.1 Кристаллическая структура полупроводниковых соединений $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$	16
. 1.2 Основные электрофизические параметры соединений $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$	18
. 1.3 Диэлектрические свойства	23
. 1.4 Фазовые переходы в соединениях $A^3B^3C^6_2$	25
. 1.5 Несоразмерная фаза	26
.	
1.6 Фазовые переходы в сегнетоэлектриках-полупроводниках $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$	37
.	
1.7 Оптические свойства $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$	44
. 1.7.1 Спектры поглощения	45
. 1.7.2 Комбинационное рассеяние света	48
.	
Выводы по разделу 1	54
2 Методика получения образцов и проведения исследований	55
.	
2.1 Исследуемые образцы	55
2.1.1 Синтез шихты соединений $A^3B^3C^6_2$	55
.	

2.1.2	Методика выращивания монокристаллов.	59
2.1.3	Структура и дефекты поверхности кристаллов	64
2.2	Методы исследований и используемая аппаратура	75
2.2.1	Электронно-микроскопические исследования	75
2.2.2	Измерение температурных зависимостей сопротивления на постоянном и переменном токе.	76
2.2.3	Измерение спектров пропускания.	78
2.2.4	Измерение спектров комбинационного рассеяния.	79
2.2.5	Кинетика фотопроводимости	80
3	Исследование структуры и фазовых превращений в кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2	81
3.1	Фазовые переходы в кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2	81
3.1.1	Кристаллы $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$	81
3.1.2	Кристаллы TlInS_2	87
	Выводы по разделу 3	91
4	Электрические и диэлектрические свойства кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2	92
4.1	Температурные зависимости проводимости на постоянном токе .	92
4.1.1	Кристаллы $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$	93
4.1.2	Кристаллы TlInS_2	95
4.2	Релаксационные процессы на постоянном токе	96

4.3	Температурно-частотные зависимости адмиттанса и диэлектрической проницаемости в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 . .	100
4.3.1	Адмиттанс $G_{ }(f)$ при комнатной температуре	100
	.	
4.3.2	Адмиттанс $G_{ }(f)$ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{ }(f)$ в области температур 80 – 300 K	102
	.	
4.3.3	Адмиттанс $G_{\perp}(f)$ в области температур 80 – 300 K	104
	.	
4.3.4	Анализ прыжкового электропереноса в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2	110
	Выводы по разделу 4	117
	
5	Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2	119
5.1	Оптическое поглощение и определение ширины запрещенной зоны легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2	119
	
5.2	Фотолюминесцентные исследования кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2	123
5.3	Рамановские исследования кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2	128
	.	
5.3.1	Общая характеристика спектров КРС	129
	.	
5.3.2	Влияние примесей	130
	.	
5.3.3	Температурные исследования КРС	133
	
5.4	Фотоэлектрические процессы	140
	.	
	Выводы по разделу 5	146
	
	Заключение	148
	
	Список использованных источников	151

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ВАХ	-	вольт-амперная характеристика.
ФП	-	фазовый переход
КРС	-	комбинационное рассеяние света
СФ		соразмерная фаза
НСФ		несоразмерная фаза
СЭМ		сканирующая электронная микроскопия
E_g	-	ширина запрещенной зоны.
T	-	температура.
T_i	-	температура фазового перехода: высокотемпературная соразмерная фаза – несоразмерная фаза.
T_c	-	температура фазового перехода: несоразмерная фаза – низкотемпературная соразмерная фаза.
σ	-	проводимость.
G	-	проводимость в комплексной форме.
R	-	электрическое сопротивление.
ось C	-	нормаль к плоскости легкого скола кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается усиленный интерес к материалам, проявляющим ярко выраженные анизотропные свойства. В этих кристаллах атомы расположены так, что движение электронов ограничено в одном или двух направлениях. Такие системы называются низкоразмерными и имеют необычные физические характеристики. К этим материалам относятся, в частности, слоистые соединения класса $A^3B^3C^6_2$, у которых в разных плоскостях формируются разные типы связей – ковалентная и молекулярная (Ван-дер-Ваальса). Кристаллы такого типа проявляют одновременно полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства, обладают фотопроводимостью, у них наблюдаются нелинейные эффекты в вольт-амперных характеристиках (включая наличие области отрицательного дифференциального сопротивления, переключения и эффекты памяти), а также наличие второй гармоники оптической генерации [1].

Полупроводники-сегнетоэлектрики [2] имеют потенциальное приложение в оптоэлектронных приборах, высокоэффективных и стабильных солнечных элементах и самых разных областях сенсорики.

Некоторые из указанных материалов характеризуются рядом последовательных низкотемпературных фазовых переходов, однако, не смотря на многочисленные исследования, единого мнения о температурных интервалах существования и механизмах их протекания в этих кристаллах не достигнуто. Картина часто усложняется также и тем, что образцы, взятые из различных технологических партий, могут иметь различия в составе, ансамбле дефектов и физических параметрах.

Наблюдаемые специфические свойства, присущие слоистым кристаллам $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, указывают на то, что для понимания природы и механизмов структурных фазовых переходов в этих соединениях на микроскопическом уровне и их влияния на оптические, фотоэлектрические и электрические свойства

необходимо учитывать вклад примесной подсистемы. Как показывают проведенные исследования, ее роль кардинально отличается от «классического» вклада дефектной и примесной подсистем в механизмы структурных фазовых переходов в полупроводниковых кристаллах или в других известных сегнетоэлектриках—полупроводниках. В частности, многие из них характеризуются специфическими законами электропереноса, например, прыжковой проводимостью даже при относительно высоких температурах (существенно выше температуры жидкого азота), уникальными электрическими, оптическими, фотоэлектрическими свойствами и др.

Кристаллы TlGaSe_2 и TlInS_2 относятся к кристаллам типа сегнетоэлектрик-полупроводник. Эти кристаллы обладают свойствами сегнетоэлектриков, которые отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса, уникальными электрооптическими свойствами, и поэтому широко применяется во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике [3–8], так и полупроводников — области применимости которых трудно переоценить. Сочетание этих свойств в одном кристалле может дать неоспоримые преимущества при разработке принципиально новых элементов сенсорики, вычислительной техники, оптоэлектроники и ряда других отраслей современной науки и техники.

Обычные сегнетоэлектрики относятся к классу диэлектриков, у них широкая запрещенная зона и электронная подсистема не играет существенной роли в формировании их электрофизических свойств. Началом исследований (и использования) сегнетоэлектриков-полупроводников следует, вероятно, считать 1944 год, когда были обнаружены сегнетоэлектрические свойства у титаната бария. [9, 10]. В этом материале, который по современной классификации находится на границе диэлектриков и полупроводников (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 3$ эВ), оказалось возможным исследовать электронную проводимость и другие явления

переноса, механизм рассеяния носителей заряда, фотопроводимость, люминесценцию, собственное и примесное поглощение света и другие традиционно полупроводниковые свойства. И если титанат бария находит применение, в основном как диэлектрик (при изготовлении керамических конденсаторов, пьезоэлектрических датчиков, позисторов, а также в качестве материала для пьезоэлектрических микрофонов и пьезокерамических излучателей), то другие материалы из этого семейства уже в настоящее время применяются для записи и обработки оптических сигналов, в качестве электрооптических модуляторов, для создания приборов в системах теплового контроля и в измерительной технике, в качестве элементов интегральных схем: конденсаторов интегральных микросхем, маршрутизаторов информационных потоков в современных оптических интегральных схемах [7, 8, 11].

Полупроводниковые свойства этого класса кристаллов также начинают находить свое применение. Полупроводниковая сегнетокерамика с тонкими межзёрненными прослойками используется в конденсаторах большой ёмкости. Высокоомные пленки применяются в гибридных структурах, где возможно управление проводимостью полевого транзистора в канале исток-сток путём переключения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрическом затворе. Ведутся работы по использованию переключения сегнетоэлектрических доменов в плёнках для создания энергонезависимых устройств памяти с высокой ёмкостью и высоким быстродействием [12], причем технология таких устройств совместима с кремниевой технологией производства интегральных схем [13].

Цель диссертационной работы:

установление особенностей влияния легирования различными примесями кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ на фазовые переходы, электрические, оптические и фотоэлектрические свойства.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Установление влияния легирования примесями Al, Ag, B, Er, Fe, Nd, Tb кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 на их структуру и ее температурную трансформацию.
2. Исследование проводимости легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 на постоянном и переменном токе в широком температурном интервале.
3. Сравнительный анализ спектров поглощения света, спектров комбинационного рассеяния света и рекомбинационных характеристик кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 , легированных различными примесями.
4. Исследование кинетики спада концентрации неравновесных носителей заряда при импульсном оптическом возбуждении, а также методом нестационарного фототока при СВЧ зондировании.

Новизна исследований, проведенных в ходе диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Показано, что в кристаллах TlGaSe_2 легированных железом (0,1-0,2 %), тербием (0,1 %), серебром (0,1-0,2 %), бором (< 1 %) в режиме нагрева в области температур 105 – 120 К установлено осциллирующее поведение температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе, в диапазоне температур 105 – 150 К наличие максимума на температурных зависимостях действительной и мнимой частей адмиттанса и в области температур 220-245 К наблюдаются аномалии температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе в виде максимума либо скачка, а также минимум на температурной зависимости действительной частей адмиттанса. Низкотемпературная особенность связана с фазовым переходом из соразмерной сегнетоэлектрической в несообразмерную фазу через температуру Кюри T_C , а высокотемпературная особенность связана с фазовым переходом соразмерная-несоразмерная фазы при $T = T_i$, когда при нагревании через T_i несообразмерная фаза переходит в соразмерную нормальную фазу.

2. Впервые установлено, что для реактивной части адмиттанса $\text{Im}G_{\perp}(f)$, измеренного поперек плоскостей наилучшего скола в легированных кристаллах TlGaSe_2 , существует эффект отрицательной емкости для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) при частотах 1 – 10 МГц, означающий преобладание индуктивного вклада над емкостным.

3. Впервые обнаружено, что проводимость на переменном токе высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) поперек плоскости наилучшего скола легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 определяется прыжковым механизмом, отличающимся от классического механизма Мотта, согласно которому адмиттанс $\text{Re} G_{\perp}(f) \sim f^{\alpha}$ с $\alpha = 0,8$, тем, что показатель степени α сам зависит от частоты и меняется в диапазоне $0,2 < \alpha < 1,2$.

4. Впервые установлено, что в спектрах КРС кристаллов TlGaSe_2 , легированных атомами бора (1 %) существует полоса 160 см^{-1} , относительная интенсивность которой определяется геометрией опыта и поляризацией возбуждающего излучения.

5. Обнаружено, что поляризационно зависящая фотолюминесценция с максимумом на длине волны 605 нм в кристаллах TlGaSe_2 , характерная для нелегированных кристаллов, сохраняется в кристаллах, легированных алюминием (0,1 %), неодимом (0,1 %) и бором (1 %), и гасится в кристаллах, легированных другими примесями. Подавление фотолюминесценции связывается с появлением эффективного канала безызлучательной рекомбинации через атомы примесей.

6. Показано, что легирование образцов TlGaSe_2 железом 0,1 % на порядок уменьшает время жизни носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 пкс при 295 К вследствие возникновения дополнительного канала рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием современной измерительной аппаратуры и апробированных методов измерений при выполнении экспериментальных исследований, обоснованностью выбранного метода описания экспериментальных результатов, обработкой экспериментальных данных с использованием стандартных методов, качественным и количественным соответствием полученных результатов данным из известных литературных источников.

Практическая значимость полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлено возникновение в легированных кристаллах TlGaSe_2 эффекта отрицательной емкости для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) при частотах 1 – 10 МГц, что открывает возможность разработки планарных (безвитковых) индуктивных элементов для микроэлектроники.
2. Температурные исследования легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 показали, что электропроводность на постоянном токе вдоль плоскостей наилучшего скола в области существования соизмеримых фаз (ниже T_C и выше T_i) имеет активационный характер с энергиями активации порядка 250 мэВ в низкотемпературной соизмеримой фазе и 40-50 мэВ для высокотемпературной соизмеримой фазы.
3. Исследования частотных зависимостей электропроводности на переменном токе высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) поперек плоскости наилучшего скола легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 , описываемых прыжковым механизмом переноса носителей заряда с показателем степени частотной зависимости электропроводности, зависящим от частоты, позволяют осуществить разработку микроэлектронных сенсоров, чувствительных к изменениям температуры кристаллов и частоты переменного сигнала.
4. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 не претерпевает изменения при легировании примесями (Al

– 0,1 %; В – 1 %; Tb – 0,1 %; Er – 0,1 % для TlGaSe₂ и В – 3 %; Ag – 0,1 и 0,2 %; Nd – 0,1 %; Tb – 0,1% для TlInS₂).

5. Установлено, что возникновение полосы 160 см⁻¹ в спектрах КРС кристаллов TlGaSe₂ обусловлено наличием легирования этих кристаллов атомами бора (1 %). Показано, что относительная интенсивность возникающей полосы в спектрах КРС определяется геометрией опыта и поляризацией возбуждающего излучения.

6. Показано, что легирование образцов TlGaSe₂ железом 0,1 % позволяет на порядок уменьшить время жизни носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 нс при 295 К.

6. Показано, что легирование образцов TlGaSe₂ железом 0,1 % позволяет на порядок уменьшить время жизни носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 нс при 295 К.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Установленные особенности температурных зависимостей проводимости на постоянном токе (немонотонное поведение в области температур 105 – 120 К и 220 – 245 К) и на переменном токе (максимум в области температур 105 – 150 К и минимум в области 220 – 245 К для действительной и мнимой частей адмиттанса), обусловлены фазовыми переходами соразмерная фаза - несообразная фаза в легированных кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂.

2. Комплекс результатов исследования проводимости на постоянном и переменном токе в легированных кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂, указывает на активационный электроперенос вдоль плоскостей наилучшего скола с энергиями активации порядка 250 мэВ для низкотемпературной соразмерной фазы и 40-50 мэВ для высокотемпературной соразмерной фазы, и на прыжковый механизм пе-

реноса в высокотемпературной соразмерной фазе поперек плоскостей наилучшего скола, со степенной зависимостью $\text{Re } G_{\perp}(f) \sim f^{\alpha(f)}$, с частотно-зависимым показателем степени α меняющимся в диапазоне $0,2 < \alpha < 1,2$.

3. Реактивная часть адмиттанса $\text{Im}G_{\perp}(f)$, измеренного поперек плоскостей наилучшего скола в легированных кристаллах TlGaSe_2 , характеризуется преобладанием индуктивного вклада над емкостным для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) при частотах 1 – 10 МГц, что проявляется в виде эффекта отрицательной ёмкости.

4. Обнаруженные особенности спектров пропускания, отражения, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 , заключаются в том, что в этих кристаллах

- при легировании примесями образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 в количествах (Al – 0,1 %; В – 1 %; Tb – 0,1 %; Er – 0,1 % для TlGaSe_2 и В – 3 %; Ag – 0,1 и 0,2 %; Nd – 0,1 %; Tb – 0,1% для TlInS_2) оптическая ширина запрещённой зоны не претерпевает изменений по сравнению с нелегированными материалами.
- обнаружено, что поляризационно зависимая краевая фотолюминесценция с максимумом на длине волны 605 нм, характерная для нелегированных кристаллов TlGaSe_2 , сохраняется в кристаллах, легированных атомами бора (1 %), алюминия (0,1 %) и тербия (0,1 %) и гасится при легировании атомами других примесей;
- в спектрах КРС в диапазоне температур 21,5 – 300 К у кристаллов TlGaSe_2 , легированных атомами бора (1 %) обнаруживается полоса 160 см^{-1} , относительная интенсивность которой определяется поляризацией возбуждающего излучения, другие спектры КРС этого материала, а также TlInS_2 не претерпевают изменений вследствие легирования примесями (Al – 0,1 %;

Tb – 0,1 %; Er – 0,1 %; для TlGaSe₂ и В – 3 %; Ag – 0,1 и 0,2 %; Nd – 0,1 %; Tb – 0,1%).

- Легирование образцов TlGaSe₂ железом 0,1 % на порядок уменьшает время жизни неравновесных носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 пс при 295 К вследствие возникновения дополнительного канала рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа.

Апробация результатов исследований. Результаты проведенных исследований докладывались на международных и всероссийской конференциях – 8th International Conference NEET 2013 “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation”, Zakopane, Poland, June 18-21, 2013, 5th International Workshop on Teaching in Photovoltaics, Prague, 25th – 26th March 2010, седьмая Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами», Саратов, 2020–2021, а также на научных семинарах кафедры физики твердого тела СГУ.

Исследования выполнялись в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Исследование эффектов резонансного взаимодействия электромагнитного излучения сверхвысокочастотного и терагерцового диапазонов с неоднородными микро- и наноструктурами и композитами» №16.1575.2014/К, шифр: «Наноскоп-2».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ [14–23], в том числе 3 статьи [14 – 16] в рецензируемых научных изданиях и изданиях, входящих в международные наукометрические базы (Scopus, Web of Science).

Личный вклад автора. Представленные в диссертации основные результаты и выводы получены лично соискателем. Личный вклад автора выразился в

проведении экспериментальных исследований, обработке результатов измерений, в применении моделей, адекватно описывающих результаты экспериментов, и анализе полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 166 страницах, содержит 90 рисунков и список литературы из 133 наименований.

1 СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^3B^3C^6_2$

1.1 Кристаллическая структура полупроводниковых соединений $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

Монокристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ принадлежат к тройным полупроводниковым соединениям типа $A^3B^3C^6_2$, где A^3 – одновалентный таллий [1]. Кристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ кристаллизуются в моноклинную решетку (пространственная группа C^6_{2h}). Схема атомной структуры $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ представлена на рисунке 1.1, где показано, что слои состоят из связанных углами тетраэдров комплексов $GaSe_4$ или InS_4 , образующих комплексы Ga_4Se_{10} или In_4S_{10} . Параметры решетки этих кристаллов, полученные авторами [24], приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Параметры структуры слоистых соединений $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

Соединение	Кристаллическая решетки	Группа симметрии	a (нм)	b (нм)	c (нм)
$TlGaSe_2$	Моноклинная	$C^6_{2h} C2/c$	1,0772	1,0771	1,5636
$TlInS_2$	Моноклинная	$C^6_{2h} C2/c$	1,090	109,4	151,8

Характерной особенностью таких кристаллов является то, что они имеют ярко выраженную слоистую структуру (рис. 1.2) [25], поскольку у них в разных плоскостях формируются разные типы связей – ковалентная и молекулярная (Ван-дер-Ваальса).

В слоистых кристаллах сильно проявляется оптическая анизотропия, анизотропия механических и электрических свойств. Кристаллы такого рода легко раскалываются по плоскостям с молекулярной связью.

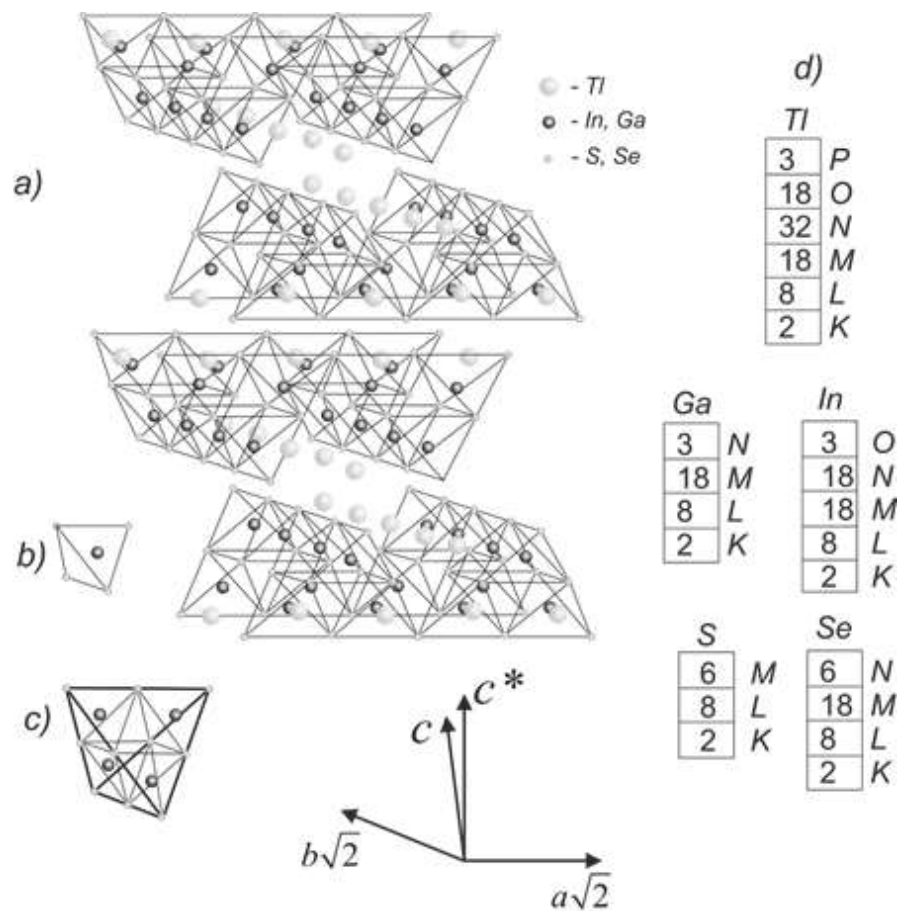


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура моноклинного $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ (a). Показаны элементарные тетраэдры InS_4 , $GaSe_4$ (b); тетраэдрический комплекс In_4S_{10} , Ga_4Se_{10} (c); а также схема заполнения электронами орбиталей атомов S, Se, In, Ga и Tl (d).

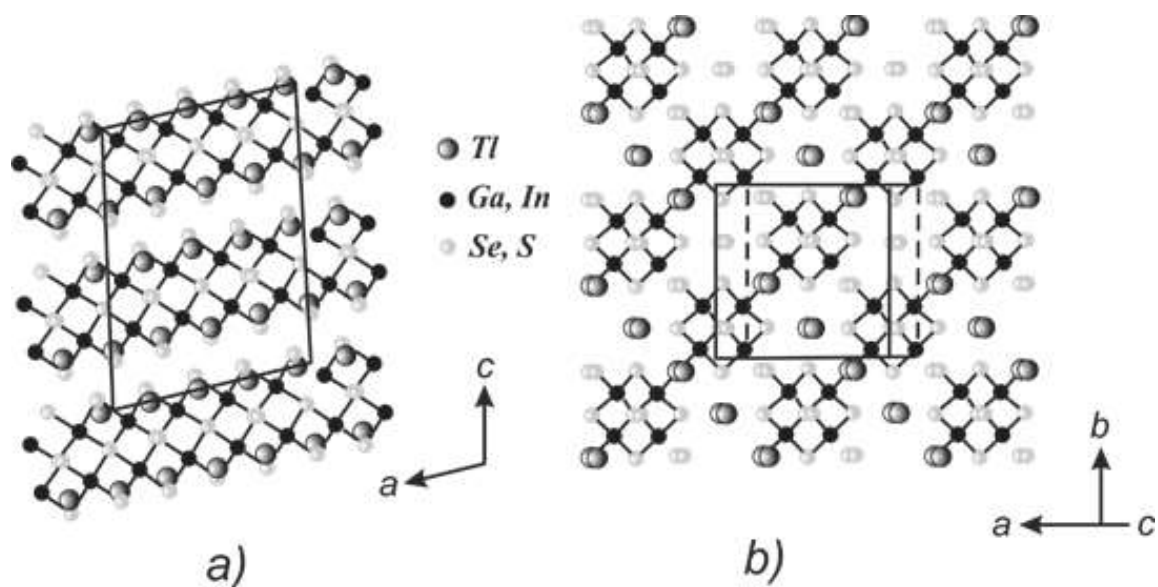


Рисунок 1.2 - Проекция кристаллической структуры в кристаллах TlGaSe₂, TlInS₂ в *ac*-плоскости (а) и *ab*- плоскости (b) [25].

1.2 Основные электрофизические параметры соединений TlGaSe₂ и TlInS₂

Электрофизические и оптические свойства соединений TlGaSe₂ и TlInS₂ исследованы достаточно подробно, например [26–31].

В таблице 1.2 приведены значения термической и оптической ширины запрещенных зон для TlGaSe₂ и TlInS₂, полученные в [27, 33].

Таблица 1.2 – Значения ширины запрещенной зоны для TlGaSe₂ и TlInS₂

Соединение	Термическая ширина запрещенной зоны (эВ)	Оптическая ширина запрещенной зоны (эВ)
TlGaSe ₂	2,1 – 2,2	1,83 -2,23
TlInS ₂	2,45 – 2,56	2,28 – 2,55

В работе [34] исследовались электрические свойства соединения TlInS₂ с гексагональной модификацией. Удельная проводимость образца при комнатной температуре равна $\sigma = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. По ВАХ образца определена концентрация равновесных электронов ($n_0 = 1.24 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$), подвижность носителей заряда ($\mu = 2.1 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) и концентрация глубоких ловушек ($N_t = 7.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$). Установлено, что механизм токопрохождения в гексагональной модификации соединения TlInS₂ обусловлен током, ограниченным пространственным зарядом, и эти материалы можно рассматривать как сильно компенсированные полупроводники.

Установлено, что в соединениях TlGaSe₂ и TlInS₂ величины проводимости, измеренные поперек $\sigma_{\perp C}$ и вдоль $\sigma_{\parallel C}$ оси C, могут различаться на порядки. Например, согласно [33], в температурном интервале 90 – 250 К в соединении TlGaSe₂ значения σ_{\perp} (проводимость перпендикулярно слоям с Ван-дер-Ваальсовой связью) и σ_{\parallel} (проводимость параллельно этим слоям, т.е. вдоль оси C) различаются

на 4 порядка. Холловская подвижность, измеренная в этих кристаллах, при комнатной температуре составляет $\mu_{\perp} = 42,66 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $\mu_{\parallel} = 112,2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [26].

В работе [35] было показано, что при температурах $T \leq 200 \text{ К}$ в слоистых монокристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 как вдоль, так и поперек их естественных слоев и постоянном электрическом поле имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотности состояний вблизи уровня Ферми, расстояния прыжков при различных температурах. В области температур 110-150 К в монокристаллах TlGaS_2 и TlInS_2 установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости. В работе также уделено существенное внимание анизотропии проводимости вдоль и поперек слоев. Рисунки 1.3 и 1.4 иллюстрируют эту зависимость для кристаллов TlInS_2 .

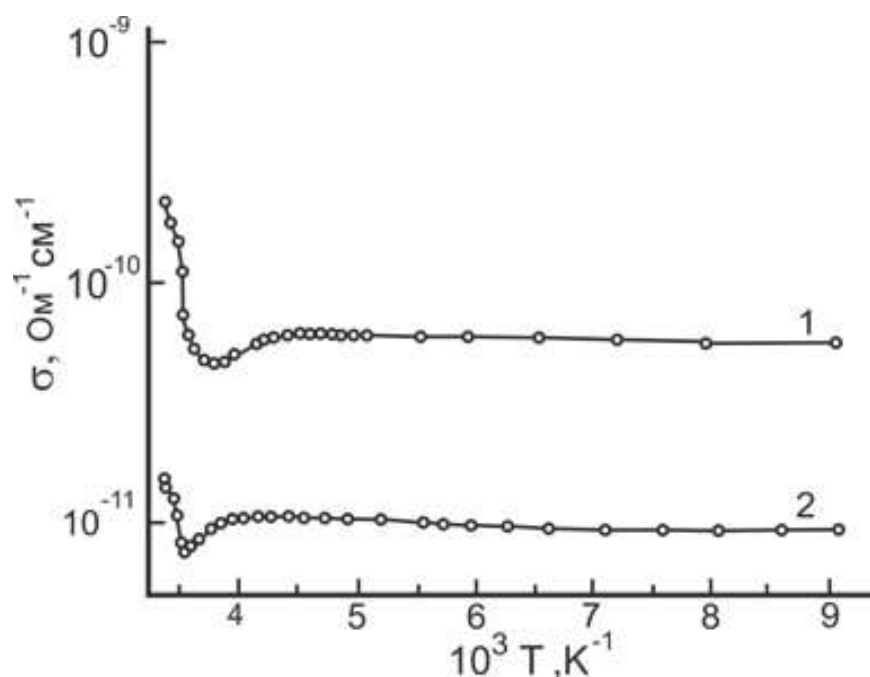


Рисунок 1.3 – Температурные зависимости проводимости в монокристаллах TlInS_2 : $\sigma_{\perp c}$ – проводимость перпендикулярно слоям (1), $\sigma_{\parallel c}$ – проводимость параллельно слоям (2) [35].

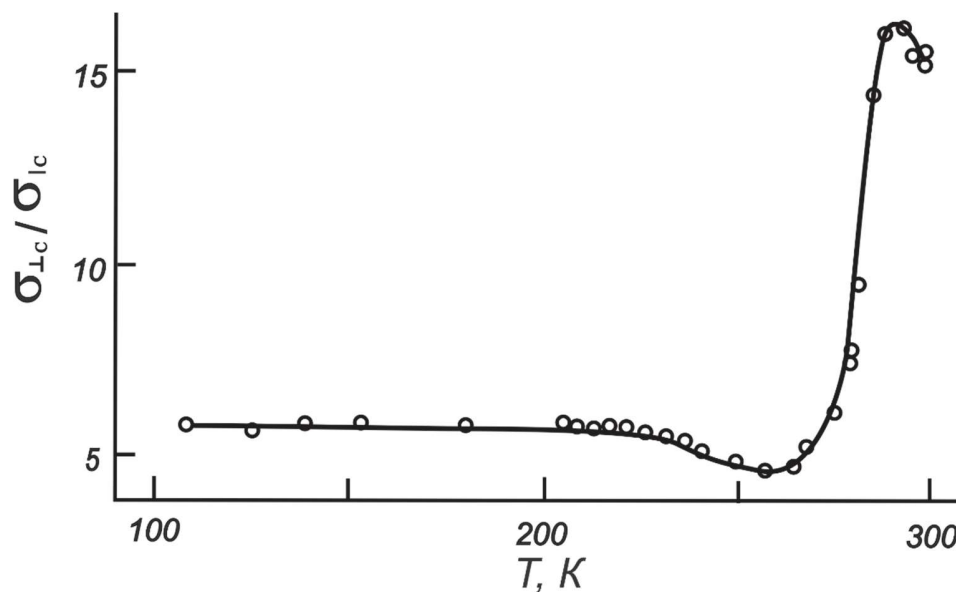


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость степени анизотропии проводимости в монокристалле TlInS_2 ; $\sigma_{\perp c}$ – проводимость перпендикулярно слоям, $\sigma_{\parallel c}$ – проводимость параллельно слоям [35].

В работе [36] установлено, что при температурах $T < 250$ К в легированных железом слоистых монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ поперек естественных слоев в постоянном электрическом поле имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценка плотности состояний в окрестности уровня Ферми дала величину $N_F = 5,6 \cdot 10^{17} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-3}$. Энергия активации прыжковой проводимости составила $\Delta E = 0,13$ эВ при среднем расстоянии прыжков $R = 18,4$ нм и концентрация глубоких ловушек $N_t = 7,3 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$. В области температур 80 - 150 К в монокристаллах $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Se}_2$ наблюдалась безактивационная прыжковая проводимость.

В работе [37] выявлено, что в постоянном электрическом поле в температурной области 128 - 178 К в слоистом монокристалле твердого раствора $\text{TlGa}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ вдоль его естественных слоев имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность состояний $N_F = 2,8 \cdot 10^{17} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-1}$ в окрестности

уровня Ферми, энергия активации $\Delta E = 0,13$ эВ, среднее расстояние прыжков $R = 23,3$ нм и концентрация глубоких ловушек $N_t \sim 10^{16}$ см $^{-3}$.

В работе [38] представлены результаты исследований температурных зависимостей темнового тока и вольт-амперных характеристик слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника TlGaSe_2 , полученные в интервале температур 77 – 300 К. Обнаружено развитие электрических неустойчивостей, проявляющихся в виде низкочастотных квазипериодических колебаний тока на вольт-амперных характеристиках образца в том же температурном интервале (рис. 1.5).

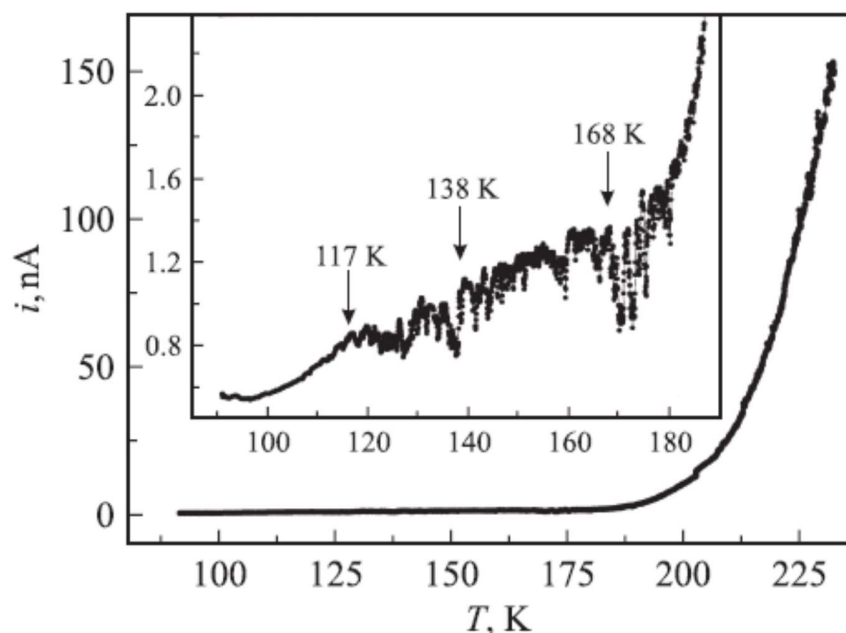


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость темнового тока, протекающего через образец TlGaSe_2 перпендикулярно слоям при приложении к кристаллу постоянной внешней разности потенциалов 7V. Кривая $i(T)$ получена в режиме нагрева при скорости температурного сканирования образца 1K/min [38]

Значительный интерес представляют результаты исследований легированных кристаллов $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6$. В работах [34] изучено влияние частичного замещения галлия железом в слоистых монокристаллах TlGaSe_2 на проводимость на переменном токе вдоль С-оси в частотном диапазоне $5 \cdot 10^4 \div 3,5 \cdot 10^7$ Гц. Установлено, что в переменных электрических полях в монокристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ ($x = 0$;

0,001; 0,005 и 0,01) имеет место прыжковая проводимость с частотной зависимостью типа закона Мотта $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ [39, 40]. Установлено, что по мере увеличения содержания железа в кристаллах $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ граничная частота, при которой имел место этот закон для проводимости, смещалась в сторону более низких частот. При высоких частотах в монокристаллах $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ на зависимости $\sigma_{ac}(f)$ наблюдается суперлинейный участок f^n , где $n = 1,1 - 2,0$. Оценены плотность локализованных состояний, ответственных за проводимость на переменном токе, среднее время и расстояние прыжков, разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми в монокристаллах $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ различного состава. Показано, что по мере увеличения содержания железа в кристаллах удельное сопротивление их уменьшается, среднее время и длина прыжков увеличиваются, а частота, при которой начинают проявляться релаксационные потери, смещается в сторону низких частот.

В работе [41] исследованы электрофизические характеристики кристаллов $TlGaS_2$, легированных хромом. Изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и σ_{ac} поперек слоев в области частот $f = 5 \cdot 10^4 \div 3,5 \cdot 10^7$ Гц. Установлено, что в изученных монокристаллах $TlGaS_2<Cr>$ частичное замещение галлия хромом приводит к модификации дисперсионных кривых $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$. Показано, что в диапазоне частот $f = 4 \cdot 10^5 \div 1,2 \cdot 10^7$ Гц проводимость на переменном токе монокристалла $TlGaS_2<Cr>$ подчиняется закону Мотта $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Оценены плотность (N_F) и разброс (ΔE) энергии состояний, лежащих в окрестности уровня Ферми $N_F = 1,6 \cdot 10^{19}$ эВ $^{-1} \cdot$ см $^{-3}$ и $\Delta E = 5 \cdot 10^{-2}$ эВ; среднее время (τ) и расстояние (R) прыжков $\tau = 0.16$ мкс и $R = 8,5$ нм. Таким образом, показано, что за счет легирования монокристалла $TlGaS_2$ хромом можно управлять его электрическими и диэлектрическими свойствами.

1.3 Диэлектрические свойства

В работе [42] получены данные о влиянии света на низкочастотные диэлектрические свойства слоистого кристаллов TlInS_2 , легированных примесью лантана. Установлено, что подсветка кристалла в процессе измерения существенно изменяет вид температурной зависимости диэлектрической постоянной (ϵ) $\text{TlInS}_2\langle\text{La}\rangle$ в области существования несоизмеримой фазы (о несоизмеримой фазе более подробно в следующем разделе). В работе впервые исследованы температурные зависимости ϵ $\text{TlInS}_2\langle\text{La}\rangle$ при предварительном охлаждении кристалла в присутствии различного по величине напряженности постоянного электрического поля. Сделано заключение о том, что наблюдаемый на опыте фотодиэлектрический эффект обусловлен процессами локализации носителей заряда на дефектных уровнях в запрещенной зоне кристалла с образованием локальных поляризованных состояний.

В работе [43] изучены диэлектрические, поляризационные и пьезоэлектрические свойства кристаллов TlInS_2 , легированных 0,1 мол.% Cr и Mn. Показано, что эти материалы могут быть отнесены к классу сегнетоэлектриков-релаксоров, т.е. сегнетоэлектриков, фазовый переход в которых сильно размыт по температуре. Величина размытия может достигать сотен градусов (в отличие от классических сегнетоэлектриков, переход которых происходит в очень узкой температурной области). Установлены температурные области существования устойчивого релаксорного (нанодоменного) состояния и температура перехода в сегнетоэлектрическое (макродоменное) состояние: 168 К для $\text{TlInS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ и 174 К для $\text{TlInS}_2\langle\text{Mn}\rangle$.

В [44] получены интеркалированные серебром кристаллы TlGaSe_2 . В такие слоистые кристаллы можно ввести дополнит, атомы или молекулы, которые раздвигают слои исходного кристалла. В результате образуются структуры, состоя-

щие из чередующихся исходных слоев и новых слоев введённых атомов или молекул. Такой процесс введения дополнительных групп и называется интеркалированием. Показано, что в интеркалированных кристаллах $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Ag}\rangle$ наблюдается подавление диэлектрической проницаемости и поляризации в направлении перпендикулярном оси C и их рост по направлению кристаллографической оси C .

В [38] представлены результаты исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника TlGaSe_2 , полученные в интервале температур 77 – 300 К. На кривой $\epsilon(T)$ измеренной в направлении перпендикулярном слоям в области низких частот обнаружена ярко выраженная аномалия в виде «ямы» с выраженными температурными границами ~ 150 и ~ 200 К (рис.1.6). Сделан вывод, что наблюдаемая аномалия связана с возникновением электрической неустойчивости (формированием и динамикой электрических доменов) в указанном интервале температур.

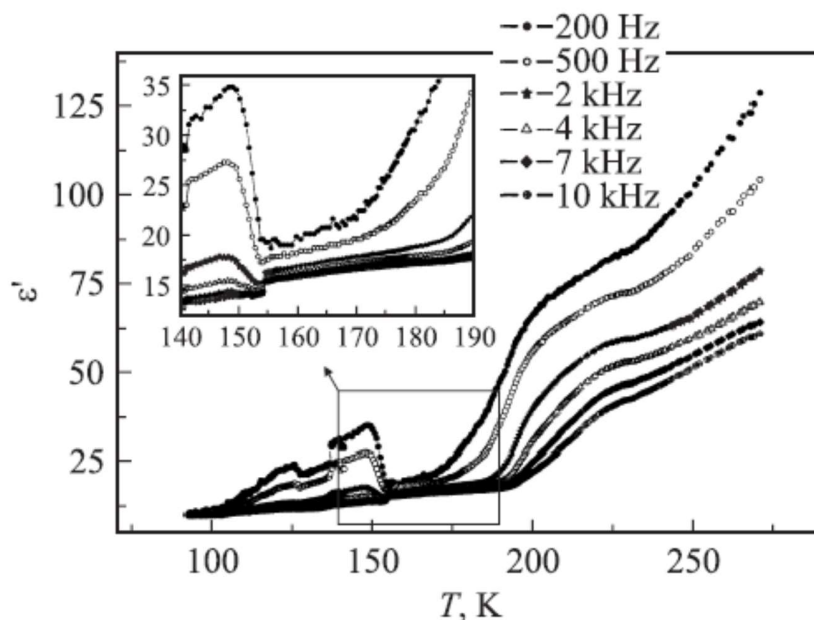


Рисунок 1.6 - Температурные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для материала TlGaSe_2 , измеренные в режиме

нагрева в направлении перпендикулярном слоям, при различных частотах. На вставке – аномальное поведение $\varepsilon(T)$ в области температур 140 – 190 К [38]

Сложность кристаллической решетки материалов $A^3B^3C^6_2$ может приводить к возникновению различных политипов кристаллической решетки этих соединений. Как показано в работе [45], политипия слоистых кристаллов $TlGaSe_2$ существенным образом влияет на температурное положение фазовых превращений, а также на механизм возникновения в этих сегнетоэлектриках полярного состояния. В частности, показано, что в политипе $C-TlGaSe_2$ сегнетоэлектрический фазовый переход является несобственным и происходит при температуре $T_c \approx 108K$, в то же время в политипе $2C-TlGaSe_2$ такой переход является собственным и происходит при более высокой температуре $T_c \approx 111 K$. Сделан вывод о том, что необходимым этапом исследования кристаллов $TlGaSe_2$ является выяснение принадлежности образцов к соответствующему политипу.

1.4 Фазовые переходы в соединениях $A^3B^3C^6_2$

Сегнетоэлектрики представляют собой класс кристаллических твердых тел, у которых существует спонтанная поляризация. Такая самопроизвольная поляризация проявляется в определенном интервале температур, она связана с кристаллической структурой вещества и может быть разрушена при приложении внешнего электрического поля. За пределами данного интервала температур сегнетоэлектрик ведет себя как обычный линейный диэлектрик, в котором поляризация P пропорциональна напряженности электрического поля \vec{E} :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (1.1)$$

где α - поляризуемость вещества, являющаяся функцией температуры.

На границах этого интервала сегнетоэлектрики испытывают фазовые превращения, сопровождаемые возникновением (исчезновением) спонтанной поляризации. Температура T_C , соответствующая фазовому переходу, называется точкой Кюри (температурой Кюри). Вблизи точки Кюри зависимость поляризуемости от температуры определяется законом Кюри-Вейса:

$$\alpha = \frac{C}{T - T_c}, \quad (1.2)$$

где C – константа.

Большинство сегнетоэлектриков имеет две точки Кюри, определяющих температурный интервал существования спонтанной поляризации.

В большинстве случаев, фаза, обладающая большей симметрией (т. е. включающей в себя все симметрии другой фазы), соответствует более высоким температурам, но существуют и исключения. Например, при переходе через нижнюю точку Кюри в сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), фаза, соответствующая меньшей температуре, обладает ромбической симметрией, в то время как фаза, соответствующая большей температуре, обладает моноклинной симметрией [46].

В сегнетоэлектриках-полупроводниках (к которым и относятся изучаемые в данной работе соединения TlGaSe_2 и TlInS_2) при их охлаждении наблюдается ряд структурных переходов, например, переход из нормальной фазы в несоразмерную фазу, а из несоразмерной система переходит в соразмерную сегнетоэлектрическую (при охлаждении), а при нагревании наоборот. Этот вопрос требует отдельного обсуждения.

1.5 Несоразмерная фаза

Вопросам изучения свойств кристаллов полупроводников-сегнето-электриков при образования несоразмерной фазы посвящено достаточно много работ [42, 47–52]

С.А.Гриднев считает, что отличительной особенностью несоразмерной или модулированной фазы является наличие в ней сверхструктуры [53]. Сверхструктура возникает в тех случаях, когда фазовый переход в кристалле сопровождается изменением трансляционной симметрии, т.е. изменением числа атомов в элементарной ячейке, а значит, и умножением (мультипликацией) объема последней.

Для большей наглядности и простоты рассмотрим возникновение сверхструктуры в результате структурного фазового перехода на примере простой двумерной решетки, содержащей два сорта атомов: A (большие кружки) и B (маленькие кружки) (рис.1.7). Пусть в исходной высокосимметричной фазе атомы A и B расположены так, как показано на рис. 1.7, a : атомы A образуют квадратную решетку с периодом a , атомы B находятся в центре каждой ячейки. Нетрудно убедиться в том, что, если взять в качестве элементарной ячейки квадрат со стороной a (на рисунке он заштрихован) и многократно повторять его (транслировать) в двух взаимно перпендикулярных направлениях, можно построить весь плоский модельный кристалл. То же самое удастся проделать и в трех измерениях. Именно это подразумевают, когда говорят, что кристалл имеет трехмерную трансляционную симметрию с периодом трансляции, равным a .

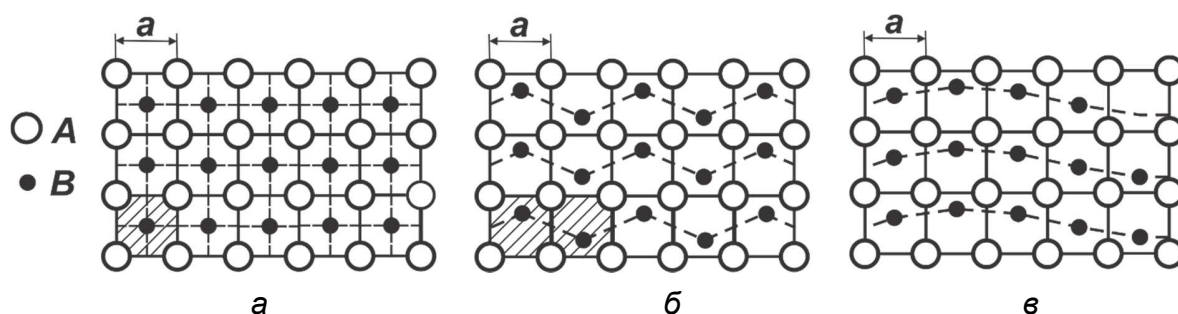


Рисунок 1.7 - Образование в модельном кристалле со структурной формулой типа AB (а) сверхструктуры вследствие изменения положения атомов B . Новый период может быть соизмерим с параметром элементарной ячейки (в данном случае он вдвое больше) (б), либо (в) — длина замороженной волны смещений несоизмерима с параметром элементарной ячейки и образуется несоизмерная структура. [53].

Трансляционная симметрия может измениться при фазовом переходе, точнее, период трансляции может увеличиться и стать кратным величине a : $a^* = na$, где n — целое число. Например, если в результате фазового перехода атомы B соседних ячеек оказались смещенными от центра на одинаковое расстояние в противоположных направлениях (рис.1.7, б), то в новой, низкосимметричной фазе элементарная ячейка равна удвоенной ячейке исходной симметричной фазы

и содержит большее число атомов, т.е. произошло изменение трансляционной симметрии кристалла. На рисунке видно, что соединенные штриховыми линиями атомы B образуют *замороженную волну смещений*, период которой в два раза больше периода кристаллической решетки исходной фазы. Таким образом, в результате фазового перехода образовалась сверхструктура с периодом, удвоенным по отношению к исходному. Эта сверхструктура соизмерима с основной кристаллической решеткой, поскольку отношение периода волны смещений к периоду решетки выражается рациональным числом (изменяется в целое число раз), поэтому новая низкосимметричная фаза называется *соразмерной*.

Иная ситуация возникает в кристалле, когда смещения атомов B относительно их исходных положений также образуют в новой фазе сверхструктуру, но период замороженной волны смещений зависит от внешних условий (температуры, давления и пр.) и пробегает при изменении этих условий некоторый непрерывный интервал значений как соизмеримых, так и несоизмеримых с периодом кристаллической решетки. Это означает, что отношение длины волны смещений к параметру элементарной ячейки может быть любым, в том числе и иррациональным числом. В последнем случае возникшая фаза называется *несоразмерной фазой* (рис.1.7, *в*). Теперь невозможно выбрать такую элементарную ячейку, транслируя которую, можно было бы построить кристалл, — в новой фазе исчезла трансляционная симметрия и, значит, отсутствует дальний порядок в расположении атомов. В данном случае имеет место нетрадиционная для кристаллографии ситуация, когда в кристалле со строго определенным расположением атомов возникает неупорядоченная фаза без трансляционной симметрии.

Несоразмерная фаза в сегнетоэлектриках обычно наблюдается как промежуточная, расположенная на фазовой диаграмме между двумя обычными соразмерными фазами. Температурный интервал ее существования в разных кристаллах изменяется от единиц до сотен градусов.

Более симметричную фазу, в которой спонтанной поляризации не бывает, обычно называют нормальной, а менее симметричную — соразмерной полярной фазой. Таким образом, при понижении температуры обычная схема переходов включает в себя следующую последовательность: соразмерная нормальная — несоизмерная — соразмерная полярная фаза. Низкотемпературная фаза является сегнетоэлектрической, и структура ее такова, что она могла бы возникнуть в результате фазового перехода из нормальной фазы непосредственно в соразмерную сегнетоэлектрическую без всякой промежуточной. Однако раньше возникла другая фаза - несоизмерная, которая «вклинилась» между двумя соразмерными.

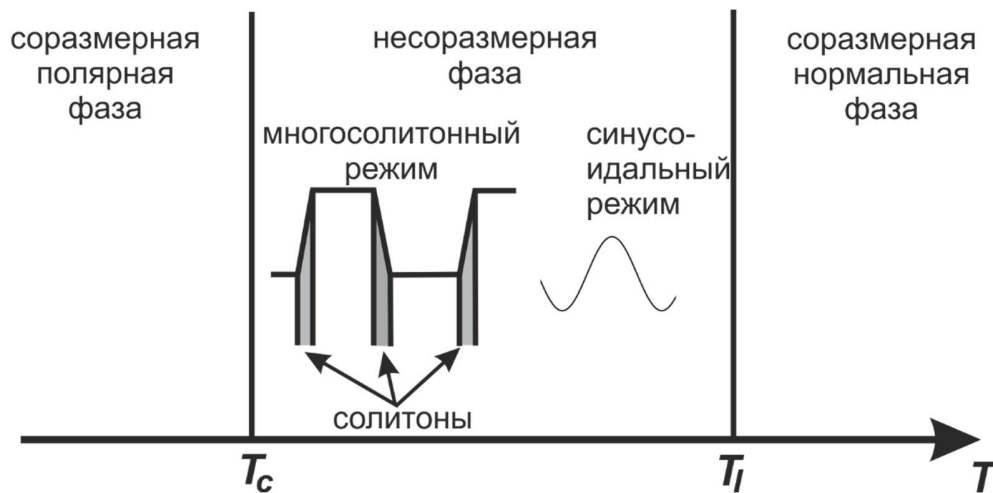


Рис. 1.8 - Схематическое представление последовательности трех фаз; изменение режима в несоизмерной фазе от синусоидальной модуляции к решетке соразмерных областей, разделенных нарушениями соизмеримости — солитонами. [53]

На температурной шкале несоизмерная фаза ограничена, как правило, снизу температурой Кюри T_C , а сверху — температурой T_i .

В зависимости от того, вблизи какой из температур (T_C или T_i) в несоизмерной фазе находится система, будут наблюдаться существенно разные картины изменения поляризации, а следовательно и некоторых других свойств кристаллов. При температурах вблизи точки перехода T_i распределение поляризации в замо-

роженной волне имеет синусоидальный характер. При удалении от T_i в глубь несоответствующей фазы увеличивается вклад высших гармоник в пространственное распределение поляризации и поэтому вблизи T_C несоответствующая структура становится похожей на периодическую доменную структуру соответствующей сегнетоэлектрической фазы, период которой закономерно изменяется с температурой.

Итак, профиль несоответствующей модуляции постепенно изменяется от чисто синусоидального вблизи T_i до почти прямоугольного вблизи T_C (рис.1.8). В последнем случае говорят также о периодической решетке солитонов, обозначая термином солитон границу между доменами в несоответствующей фазе.

Термодинамическая теория фазовых переходов в несоответствующую фазу дает следующее выражение для расстояния между солитонами L_0 (или периода модуляции) в равновесном случае [53]:

$$L_0 = \delta \ln \frac{a_2}{a_1(T - T_K)} + \delta \ln \ln \frac{a_2}{a_1(T - T_K)} + \dots \quad (1.3)$$

где δ - величина порядка ширины солитона, a_2 - коэффициент, слабо зависящий от температуры вблизи T_C , $a_1(T - T_C)$ - поверхностная энергия солитона.

Из формулы (1.3) видно, что при приближении к переходу из несоответствующей в соответствующую фазу ($T \rightarrow T_C$) в случае нагрева кристалла расстояние между солитонами увеличивается. В идеальном случае оно стремится к бесконечности, а кристалл — к монодоменному состоянию, что и означает непрерывный переход в соответствующую фазу. В большинстве реальных случаев, однако, расстояние между солитонами вблизи T_C остается конечным и этот переход носит *скачкообразный характер*.

Как правило, фазовый переход в точке T_i оказывается переходом второго рода, а соответствующий-несоответствующий переход в точке T_C - переходом первого рода. Следовательно, значения диэлектрической проницаемости ϵ при $T = T_C$ должны

быть высокими, а в несоразмерной фазе вблизи T_C ее температурная зависимость описывается законом близким по форме к закону Кюри-Вейса (1.3)

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{C_W}{T - T_C}. \quad (1.4)$$

где C_W — постоянная Кюри—Вейса, ε_{∞} — значение диэлектрической проницаемости вдали от точки перехода.

Вблизи T_i диэлектрическая проницаемость также изменяется с температурой по закону Кюри-Вейса с одинаковыми C_W в обеих фазах, но разными параметрами T_C . Поэтому кривая $\varepsilon(T)$ испытывает излом в T_i - точке пересечения этих кривых.

Из вышесказанного нетрудно понять, почему ε растет при приближении к T_C со стороны несоразмерной фазы (т.е. в процессе охлаждения). При охлаждении кристалла расстояние между солитонами в соответствии с (1) будет увеличиваться, а их равновесная плотность - уменьшаться, так как при этом часть солитонов «покинет» кристалл (не поместится в нем), а остальные подобно гармошке раздвинутся. Поскольку число солитонов при приближении к T_C уменьшается, их смещение под действием электрического поля будет происходить тем легче, чем дальше они расположены друг от друга, т.е. чем слабее они взаимодействуют. Именно поэтому величина ε , которая характеризует скорость изменения поляризации под действием поля, в процессе охлаждения будет увеличиваться при приближении температуры к T_C .

Наличие в сегнетоэлектрическом кристалле несоразмерной фазы приводит к целому ряду необычных и интересных явлений. Связаны они прежде всего с тем, что при иррациональном отношении периода замороженной волны к периоду основной кристаллической структуры потенциальная энергия кристалла не меняется при сдвиге замороженной волны как целого. В самом деле, из-за несоизмеримости длины этой волны с параметром a базовой решетки (рис.6,в) атомы В

при переходе от одной ячейки к другой смещаются таким образом, что величина смещения ни разу не повторяется, т.е. кристалл характеризуется бесконечным набором данных величин. Если теперь волну смещений переместить как целое, картина смещений будет иметь такой же характер, что и до переноса замороженной волны, и потенциальная энергия кристалла, которая определяется взаимным расположением атомов, останется неизменной. Все сказанное означает, что несоизмерная структура относится к *вырожденным* системам, энергия которых не меняется при однородном по объему изменении (здесь — непрерывном) некоторого параметра системы.

Вырожденность несоизмерной структуры приводит к весьма специфическим свойствам. Так, в ней возможно бесконечное многообразие доменных стенок: по мере удаления от температуры перехода из соразмерной фазы ширина доменов уменьшается и затем при приближении к T_i становится сравнимой с толщиной доменной стенки. По сути такую структуру уже нельзя назвать доменной, скорее это замороженная волна атомных смещений (рис.1.6,в).

Другое важное следствие вырожденности - влияние на свойства несоизмерной структуры со стороны дефектов кристаллической решетки, которые могут закреплять (пиннинговать) солитоны, а следовательно, фиксировать замороженную волну. Благодаря этому случайно расположенные дефекты конечной концентрации искажают несоизмерную структуру. Однако дефекты закрепляют волну смещений не абсолютно жестко: она может перемещаться относительно них, преодолевая при этом некоторый энергетический барьер. Такие переходы возможны в результате термически активированного процесса даже при сколь угодно слабой силе, стремящейся сместить волну. Поэтому в кристалле с дефектами в несоизмерной фазе возникает множество долгоживущих метастабильных

состояний, которые связаны с существованием несоразмерной модуляции и дефектов решетки и приводящих к аномально большому термическому гистерезису различных физических свойств.

Отметим, что пиннинг солитонов в принципе возможен даже в бездефектном (идеальном) кристалле из-за взаимодействия солитонов с атомами базовой кристаллической решетки. В некотором температурном интервале вблизи T_C , где толщина солитона становится очень малой (равной нескольким периодам решетки), солитоны начинают тормозиться, и процесс установления равновесного состояния замедляется. Вполне возможно, что в этом случае энергия взаимодействия между солитонами станет меньше энергии пиннинга и солитоны окажутся закрепленными атомами базовой решетки в случайных положениях. Следовательно, дискретность базовой решетки может действовать как случайное поле, разрушающее дальний порядок в солитонной подрешетке вблизи T_C . Однако, согласно оценкам, температура, при которой энергия пиннинга становится сравнимой с энергией взаимодействия солитонов, находится очень близко к T_C , что не позволяет объяснить аномальный термический гистерезис в широком интервале температур. Так что дискретность базовой решетки не единственная причина пиннинга солитонов и гистерезиса, на них гораздо большее влияние оказывают дефекты.

Как следует из результатов экспериментальных исследований, основной причиной аномального термического гистерезиса служит образование в несоразмерной фазе модулированной волны дефектов. Точечные дефекты под действием силового поля солитонов перемещаются к ним и образуют вблизи них облака дефектов, которые закрепляют солитоны. Поэтому при достижении температуры T_{C0} плотность солитонов не становится равной нулю, как это было бы при равновесии, а остается конечной не только в этой точке, но и при охлаждении кристалла в соразмерную фазу. При дальнейшем понижении температуры энергия

стенок будет увеличиваться и кристалл постарается избавиться от них, т.е. плотность солитонов будет уменьшаться. Среднее расстояние между ними настолько возрастет, что взаимодействием солитонов друг с другом можно пренебречь; тогда смещение солитонов под действием поля станет определяться пиннингом, поэтому ϵ будет убывать при понижении температуры ниже T_{Co} .

Если после охлаждения в соразмерную фазу до температуры, когда солитонов не осталось совсем, начать вновь нагревать кристалл, можно увидеть, что ϵ слабо зависит от температуры вплоть до T_{Ch} . В области температур, близкой к T_{Ch} , сразу же с появлением первых солитонов ϵ резко возрастает, а затем начинает уменьшаться по мере увеличения их плотности с ростом температуры. Такого типа гистерезисные зависимости $\epsilon(T)$ наблюдаются в экспериментах (рис. 1.8).

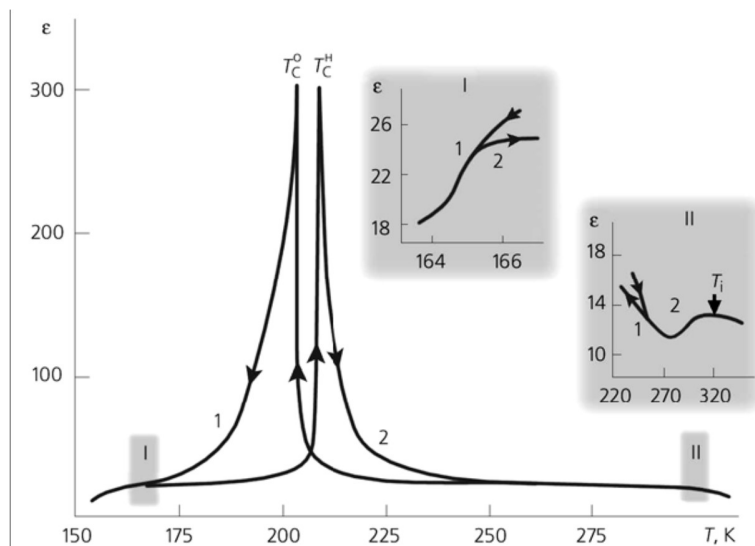


Рисунок 1.9 - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла Rb_2ZnCl_4 при охлаждении (1) и нагревании (2) в окрестности фазового перехода из несоизмерной в соразмерную полярную фазу. На вставках — кривые $\epsilon(T)$ в увеличенном масштабе вблизи граничных температур аномального термического гистерезиса [53]

Если измерения проводить при некоторой фиксированной температуре (при изотермической выдержке образца) достаточно долго, во всей температурной об-

ласти гистерезиса наблюдается изменение со временем (релаксация) диэлектрической проницаемости, упругих модулей и других характеристик, свидетельствующее о релаксации метастабильных состояний и приближении несоизмерной структуры с дефектами к равновесию. Примечательно, что возникшие метастабильные состояния выглядят вполне стабильными как при нагревании, так и при охлаждении — времена релаксации для разных кристаллов составляют величины порядка нескольких часов и даже десятков часов.

Если после нагрева или охлаждения температуру стабилизировать, происходит непрерывное изменение ε со временем до равновесной величины, которая лежит между кривыми $\varepsilon(T)$, снятыми в режиме нагревания и охлаждения. Это видно на примере кристалла Rb_2ZnCl_4 (рис. 1.9), для которого на кривой нагревания временные зависимости ε достаточно хорошо аппроксимируются выражением [53]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_1 \exp(-\sqrt{t/\tau_1}) + \varepsilon_2 \exp(-\sqrt{t/\tau_2}), \quad (1.5)$$

на кривой охлаждения - формулой с двумя слагаемыми:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_3 \exp(-\sqrt{t/\tau_2}) \quad (1.6)$$

Здесь ε_{∞} - равновесная диэлектрическая проницаемость при данной температуре; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ - предэкспоненциальные множители, слабо зависящие от температуры; τ_1 - время релаксации, связанное с наличием полярных областей соразмерной фазы в некотором температурном интервале выше $T_{\text{Сн}}$, τ_2 - время релаксации, обусловленное перестройкой солитонной структуры, t — время.

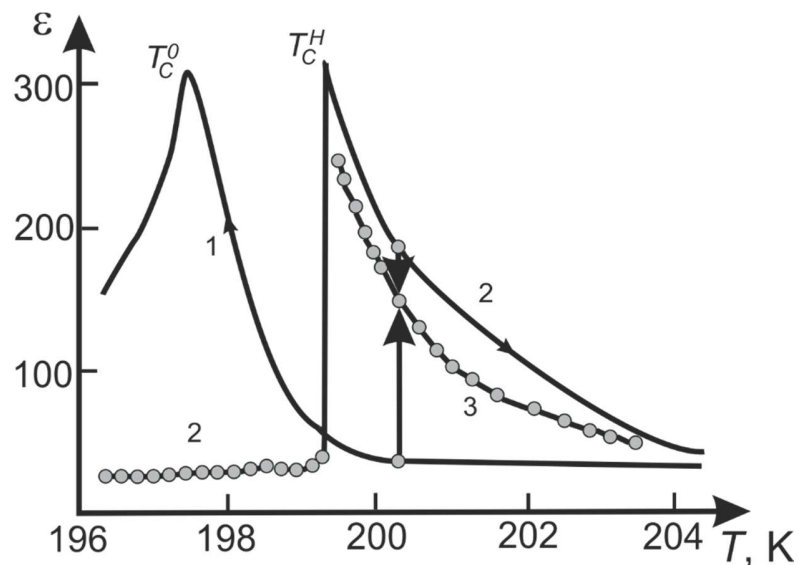


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла Rb_2ZnCl_4 в окрестности точки Кюри при охлаждении (1) и нагревании (2). Экспериментальные точки на кривой (3) соответствуют равновесным значениям диэлектрической проницаемости. [53]

Релаксация диэлектрической проницаемости происходит также и в соразмерной сегнетоэлектрической фазе в области аномального гистерезиса. Временные зависимости ϵ на кривой охлаждения описываются суммой двух дробно-экспоненциальных функций, аналогичных соотношению (1.5), в которой одно время релаксации обусловлено динамикой сегнетоэлектрических доменных границ, а второе — изменением концентрации солитонов.

На кривой нагревания в соразмерной фазе релаксационные явления наблюдаются лишь при специальном режиме измерения. Кристалл необходимо предварительно охладить до температуры, ниже которой солитоны уже отсутствуют, затем нагреть до выбранной температуры, заставить эту температуру и после всего этого внешним переменным напряжением вывести доменную структуру из состояния равновесия. Тогда после отключения внешнего напряжения происходит изменение ϵ со временем по дробно-экспоненциальному закону типа

(1.5), включающему время релаксации доменной структуры. Равновесные значения ϵ в соразмерной фазе после релаксации совпадают со значениями ϵ на кривой $\epsilon(T)$ в режиме нагревания [34].

Таким образом, в кристалле с дефектами несоразмерная структура имеет множество метастабильных состояний, поэтому приближение к равновесию обладает особенностями, характерными для неупорядоченных систем, в частности, имеет место долговременная релаксация, которая описывается не простыми экспоненциальными зависимостями от времени, а дробно-экспоненциальными функциями.

1.6 Фазовые переходы в сегнетоэлектриках-полупроводниках $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

Как отмечено выше, интерес к кристаллам $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ обусловлен прежде всего наличием у них последовательности низкотемпературных фазовых переходов (ФП) при атмосферном давлении. Информация об этих переходах представлена в таблицах 1.3 и 1.4.

Таблица 1.3 - Фазовые переходы в $TlGaSe_2$

Температура ФП, К	Метод исследования	Природа фазовых переходов	Источник
120	Получено различными методами	ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоразмерную фазу	[38]
$T_c \sim 110$	Рентгеноструктурные исследования	ФП из несоразмерной фазы в несобственную модулированную соразмерную сегнетоэлектрическую фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя	[38]
180	Субмиллиметровой диэлектрической спектроскопии	ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоразмерную фазу	[54–56]

$T_c = 140$ $T_i = 247$	Изучение температурных зависимостей спектров пропускания	В интервале 140 - 250 К наблюдаются осцилляции интенсивности проходящего через кристалл монохроматического света, которые связаны с интерференцией монохроматического света на солитонной решетке.	[57, 58]
$T_c = 200 - 205$ $T_i = 120-150$	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, темнового тока	ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоответствующую фазу	[59]
$T_c = 205$ $T_i = 140$	Температурные зависимости темнового тока	Осцилляции темнового тока, связанные с объемными свойствами кристалла	[59]
$T_c = 107$ К	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости	Несобственный сегнетоэлектрический ФП	[64]
$T_i = 111$ $T_c = 107$	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости	Переход из соразмерной в несоответствующую фазу	[38–57, 30]
$T_i = 119$ $T_c = 107$	Нейтроннографические и рентгеноструктурные исследования	Увеличение в четыре раза элементарной ячейки перпендикулярно слоям (несобственный сегнетоэлектрический ФП)	[30]
$T_i = 118$ $T_c \approx 108$	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, температурные зависимости параметра решетки (измерения \perp слоям)	В кристалле политипа $C-TlGaSe_2$ наблюдался сегнетоэлектрический ФП первого рода из несоответствующей фазы в соразмерную (несобственный ФП).	[30]
$T_c = 108$ $T_i = 118$ К	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и параметра решетки с (в плоскости слоя)	В кристалле политипа $C-TlGaSe_2$ наблюдался ФП второго рода из исходной фазы в несоответствующую (собственный ФП)	[30]
$T_c = 111$		В кристалле политипа $2C-TlGaSe_2$ наблюдался ФП вследствие спонтанной поляризации	[30]
$T \approx 245$ К $T > 139$ К		В кристалле политипа $2C-TlGaSe_2$ наблюдался ФП соразмерная-несоразмерная фазы	[30]
$T_i = 120$ К, $T_c = 107$ К.	Разные методы	Переход из парафазы в несоответствующую фазу	[56] [69]
$T_i = 117$ $T_c = 110$	Рентгенографический метод	Переход из парафазы в несоответствующую фазу	[56, 69]
$T_i = 120$ К $T_c = 111$ К	Импеданс спектроскопия	Переход из несоответствующей фазы в соразмерную	[69]

$T_i \sim 120\text{K}$		Переход из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоразмерную фазу	[57, 65]
$T_c \sim 100\text{K}$		Переход из несоразмерной фазы в соизмерную сегнетоэлектрическую фазу	[65]

Как следует из табл. 1.3, структурными [38], тепловыми [54, 55], акустическими [56, 57], оптическими [58, 59, 64], диэлектрическими [28, 45], пьезоэлектрическими [65] и другими исследованиями в кристаллах TlGaSe_2 однозначно идентифицированы три структурных ФП — два в объеме и один на поверхности. ФП в объеме кристалла реализуются: вблизи $T \sim 120\text{ K}$ из высокотемпературной параэлектрической фазы (ПЭФ) в несоразмерную (НСФ) фазу и в окрестности $T_c \sim 110\text{ K}$ из НСФ в несобственную модулированную соразмерную (СФ) сегнетоэлектрическую фазу с вектором спонтанной поляризации, лежащим в плоскости слоя. ФП в НСФ связан с потерей устойчивости слоистой кристаллической решетки по отношению к некоторым степеням свободы, отвечающим волновому вектору $k = (\delta; \delta; 0.25)$, где $\delta = 0.02$ - параметр несоизмеримости [38]. При $T = T_c$ параметр δ скачком обращается в нуль, так что сегнетоэлектрические свойства низкотемпературной соизмеримой фазы связаны с «запиранием» волнового вектора модуляции на рациональном значении $k_t = (0; 0; 0.25)$ (мягкая мода на границе зоны Бриллюэна). ФП на поверхности, согласно [65], наблюдается в окрестности $T \sim 135\text{ K}$. Существенного продвижения в понимании природы поверхностного ФП в TlGaSe_2 на сегодняшний день в имеющейся литературе пока нет.

Кроме областей, близких к температурам структурных ФП, монокристаллы TlGaSe_2 обнаруживают ряд необычных свойств, не получивших до сих пор должного объяснения. Прежде всего, необходимо отметить работы [67, 68], в которых методами субмиллиметровой диэлектрической спектроскопии в некоторых об-

разцах обнаружено нетривиальное поведение динамики кристаллической решетки TlGaSe_2 , заключающееся в расщеплении мягкой сегнетоэлектрической моды на две компоненты: низкочастотная ветвь ведет себя с изменением температуры нормально, а высокочастотная — аномально. Частота ее с понижением температуры вначале монотонно уменьшается, проходит через минимум в окрестности ~ 180 К, а затем растет. Траектория этой особенности была дана в работе [56] на основе модели тороидного ФП.

В работах [56, 59] при изучении температурных зависимостей спектров пропускания образцов TlGaSe_2 , выбранных из разных технологических партий и исследованных в направлении, перпендикулярном слоям, установлено, что в некоторых образцах в температурном интервале 140 - 200 К наблюдаются осцилляции интенсивности проходящего через кристалл монохроматического света. По мнению авторов [56, 59], эти осцилляции связаны с интерференцией монохроматического света на солитонной решетке. Иными словами, авторы предполагают, что ФП в НСФ в TlGaSe_2 имеет место вблизи $T \sim 247$ К, а в сегнетоэлектрическую СФ - в окрестности температуры $T_C \sim 140$ К, т.е. вблизи температур, никак не обозначенных структурными исследованиями

Еще одна необычная особенность, заключающаяся в повороте оптических осей TlGaSe_2 начиная с температур порядка 180 К, была обнаружена в [64] при температурных исследованиях коноскопических фигур тонких пластин TlGaSe_2 . Авторы [64] полагают, что наблюдаемое явление связано с возникновением в кристалле в указанной температурной области внутренних электрических полей, направленных перпендикулярно слоям TlGaSe_2 (природа которых пока остается до конца не выясненной), и их влиянием на коэффициенты преломления кристалла.

Наконец, отметим работы [54, 56, 57], в которых у кристаллов TlGaSe_2 в температурном интервале 140 - 200 К наблюдались особенности в температурном поведении коэффициента теплового расширения и модуля Юнга.

Таблица 1.4 - Фазовые переходы в $TlInS_2$

Температуры ФП, К	Метод исследования	Природа фазовых переходов	Литера- тура
$T_i \approx 216$ $T_c \approx 204$	Диэлектрические свойства	Обусловлены наличием в этих кристаллах длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры	54–59, 64,70–83, 84–86
$T_{c2} \approx 212$ $T_{c1} \approx 216$ $T_i \approx 232$	Диэлектрические свойства и электропроводность	Переход из парафазы (с расщеплением температуры перехода) в несоизмерную фазу	[70, 87, 57]
$T_i \approx 206,3$ $T_c \approx 202,4$	Температурная зависимость диэлектрической проницаемости	ФП соразмерная-несоразмерная фазы температурный интервал соответствует сосуществованию остатков нераспавшихся солитонов HC-фазы и доменов низкотемпературной C-фазы	[58,88]
$T_i \sim 216$ $T_c \sim 201$	Температурная зависимость диэлектрической проницаемости	ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоизмерную фазу, а затем в соизмеримую	[60, 85]
$T_i = 215,6$ $T_c = 201,3$	Температурная зависимость диэлектрической проницаемости	Кристалл $TlInS_2<La>$. ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоизмерную фазу, а затем в соизмеримую	[89]
$T_i \approx 214.5$ $T_c \approx 200$	Температурная зависимость диэлектрической проницаемости При освещении белым светом	Кристалл $TlInS_2<La>$. ФП из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоизмерную фазу, а затем в соразмерную	[89]
$T_i \approx 114.9$ $T_c \approx 105.5$	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, пирозлектрического коэффициента.	Кристалл $TlInS_2<Cr>$. Фазовый переход из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. Эффект памяти в сегнетоэлектрике-полупроводнике с несоизмерной фазой	[90]
$T_i \approx 114.9$ $T_c \approx 105.5$	Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пирозлектрического коэффициента	Кристалл $TlInS_2<Mn>$. Фазовый переход из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. Эффект памяти в сегнетоэлектрике-полупроводнике с несоизмерной фазой	[90]

Как следует из табл. 1.4, в кристаллах $TlInS_2$ наблюдается примерно тот же набор структурных ФП, которые сопровождаются рядом аномалий на температурных зависимостях параметра решетки, электрических, тепловых, оптических,

диэлектрических и других свойств. Аномалии, как правило, обусловлены последовательностью фазовых переходов в кристалле при понижении или повышении температуры. Например, как показано в работах [66, 80, 86], при охлаждении кристалла происходит ФП из парафазы (ПЭФ) с симметрией C_{2h}^6 в НСФ типа $(k_i = \delta; \delta; 0,25)$ и аномалии проявляются при температуре порядка 232 К. При дальнейшем охлаждении кристалла несоизмерная фаза переходит в СФ, причем фазовый переход расщепляется на два и аномалии проявляются при $T_{c1} \approx 216$ К и $T_{c2} \approx 212$ К. Авторы [87] считают, что расщепление ФП несоизмерная-соизмерная фаза на два близлежащих перехода обусловлено наличием слабых нарушений кристаллической решетки (вследствие влияния дефектов и примесей) или поли-типов кристалла. В работах [58, 88, 90] наблюдался тот же вид ФП, хотя температуры переходов были несколько иные (например, $T_i = 216$ К и $T_C = 201$ К в [89], $T_i = 206$ К и $T_C = 202,4$ К в [58, 88] и $T_i = 216$ К и $T_C = 200$ К в [90]). Легирование кристалла $TlInS_2$ лантаном слабо изменяло положение температур ФП ($T_i = 215$ К и $T_C = 201,3$ К) при изучении темнового сопротивления [90]. Освещение легированного кристалла несколько снижало значения критических температур.

Результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического коэффициента, выполненные на кристаллах $TlInS_2\langle La \rangle$ при предварительной поляризации образца постоянным электрическим полем, однозначно свидетельствуют о наличии в составе $TlInS_2\langle La \rangle$ примесных диполей, способных ориентироваться под действием внешнего электрического поля. Формирование этих диполей может быть связано с локализацией носителей на атомах La либо же на дефектах, образованных их присутствием в структуре $TlInS_2$.

При легировании хромом и марганцем температуры ФП в кристаллах $TlInS_2$ существенно понижались. В этом случае ФП приписывается переходу из

нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние.

Следует отметить, что особенно большие изменения в поведении кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 обнаруживаются при исследовании ФП при наличии политипов этих кристаллов. В [90] приведены результаты, согласно которым при изменении температуры в интервале $T = 180\text{--}300$ К в политипе ($C\text{-TlInS}_2$) осуществляется переход II рода из парафазы в несоразмерную фазу (215 К) и при 197 К фазовый переход I рода, который сопровождается учетверением параметра C . В политипе $2C\text{-TlInS}_2$ ФП с увеличением параметра элементарной ячейки не обнаружен, однако в диапазоне $T = 180\text{--}230$ К зарегистрирован эффект глобального температурного гистерезиса, характерного для кристаллов с НСФ.

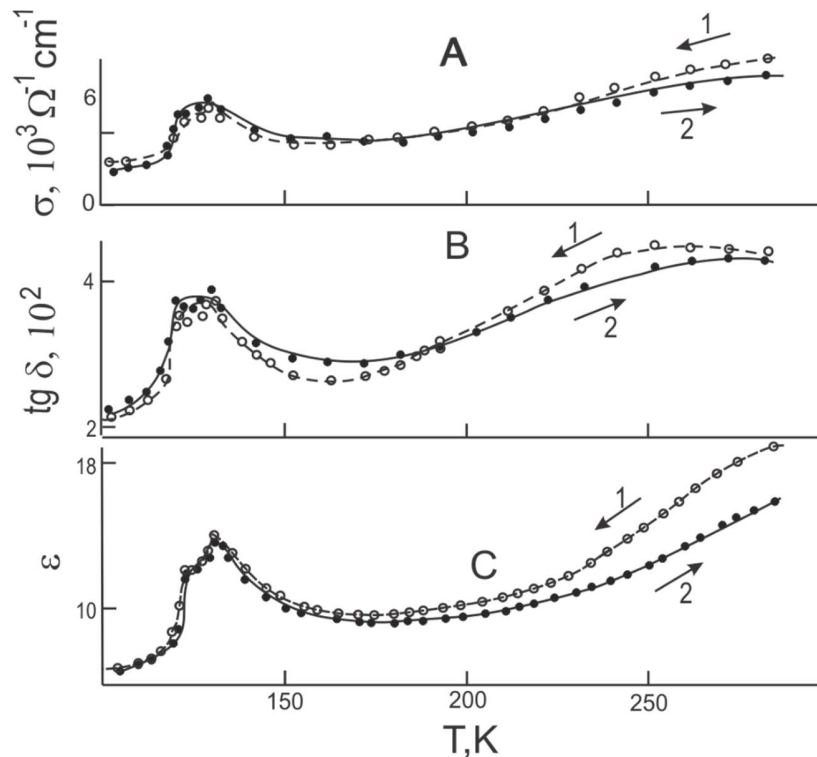


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости удельной электропроводности σ , $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ для кристаллов TlGaSe_2 [90]

На рисунке 1.11 приведены температурные зависимости адмиттанса σ , тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов TlGaSe_2 , измеренные в циклическом режиме охлаждения-нагревание (см. [90]).

Как видно из рисунка, на кривых $\sigma(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ и $\epsilon(T)$ в области существования НСФ наблюдается резкое увеличение измеряемых величин с четкими аномалиями в виде максимумов в точках температур фазовых переходов из парофазы в несоизмерную фазу при $T_i = 120$ К и из НСФ в соизмерную сегнетоэлектрическую фазу при $T_C = 111$ К. Аналогичные формы аномалии в области существования несоизмерной фазы в TlGaSe_2 , и характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости получены также в [65].

1.7 Оптические свойства TlGaSe_2 и TlInS_2

Исследования спектров поглощения света в кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 представляют значительный интерес, поскольку позволяют сравнительно легко и с высокой точностью определить ширину запрещенной зоны E_g для прямозонных и непрямозонных переходов, изменения E_g в процессе фазовых переходов, вариации E_g в твердых растворах при изменении процентного состава составляющих и ряд других параметров. Значительную информацию могут дать исследования комбинационного рассеяния света (КРС). Дело в том, что кристаллы $A^3B^3C^6_2$, к которым относятся TlGaSe_2 и TlInS_2 , обладают низкой симметрией и их электрофизические свойства в разных плоскостях могут существенно отличаться, это относится и к спектрам КРС, что может дать дополнительную информацию о природе протекающих в них процессов.

1.7.1 Спектры поглощения

В [83] были представлены результаты исследований оптического поглощения монокристаллов TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2:\text{Gd}$, выращенных методом Стокбаргера. Для получения тонких слоев образцы расщепляли вдоль плоскости (001). Свежесколотые кристаллы имели зеркальные поверхности и не требовали механической обработки.

Общий вид спектров поглощения для образцов TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2:\text{Gd}$ при разных температурах приведен на рис. 1.12.

Энергия фононов, рассчитанная из данных измерений при 200К, составляла $35,7 \pm 4$ мэВ и $38,3 \pm 4$ мэВ для TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2:\text{Gd}$, соответственно. Было установлено, что существует резкое изменение энергетического спектра TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2:\text{Gd}$ в диапазонах температур 105-115 и 210- 215К, соответственно, что авторы связывают с температурой фазового перехода. Полученные результаты по ширине запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов при разных температурах приведены в таблице 6.

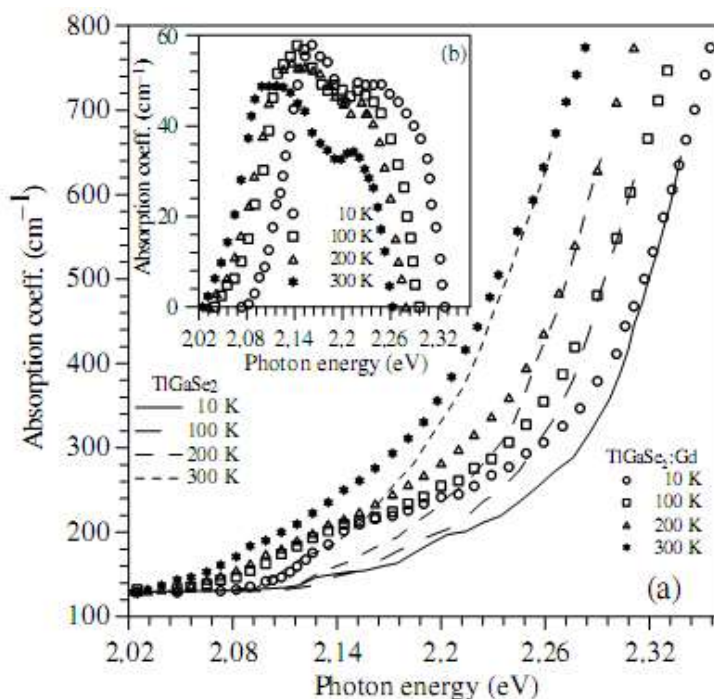


Рисунок 1.12 – Спектры оптического поглощения образцов TlGaSe_2 (a) и $\text{TlGaSe}_2:\text{Gd}$ (b) [83]

Таблица 1.5 - данные измерений E_g из работы [83]

Образец	T, К	E_g (прям.), эВ	E_g (непрям.), эВ
TlGaSe ₂	10	2,293	2,196
	100	2,262	2,178
	200	2,243	2,152
	300	2,202	2,127
TlGaSe ₂ :Gd	10	2,297	2,106
	100	2,264	2,079
	200	2,242	2,070
	300	2,197	2,055

В работе [76] были исследованы оптические свойства слоистых кристаллов Tl₂GaInSe₄. Изучалось изменение ширины запрещенной зоны в диапазоне температур 10 – 330 К. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры приведена на рис.1.13. Экспериментальная зависимость хорошо согласуется с расчетной, выполненной по формуле (1.4)

$$E_g(T) = E_g(0) - UT^S - V\Theta[\coth(\Theta / 2T) - 1] \quad (1.4)$$

с параметрами, приведенными в таблице 1.6:

Таблица 1.6 – Параметры расчета E_g из работы [76]

$E_g(0)$, эВ	U , 10 ⁻⁵ эВ·К ⁻¹	S	V , 10 ⁻⁴ эВ·К ⁻¹	Θ , К
2,210±0,002	3,2±0,2	1,0±0,1	2,08±01	280±10

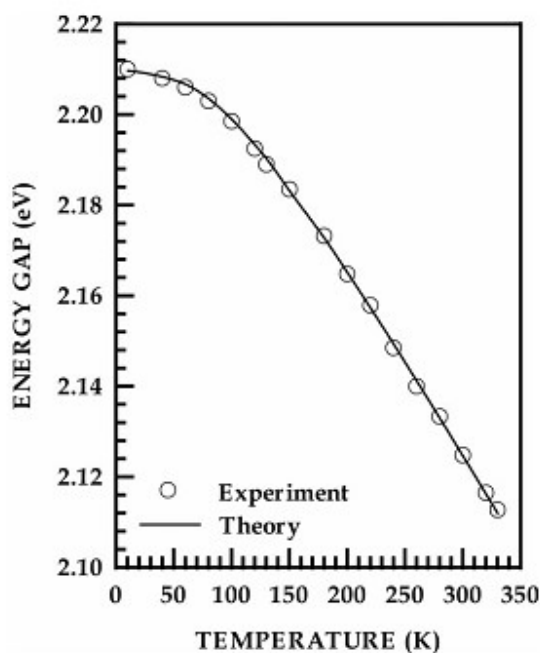


Рисунок 1.13 - Температурная зависимость ширины запрещенной зоны [76]

Измерения поглощения по данным работы [77] в интервале температур 10 – 300 К на образцах p-TlGaSe₂, p-TlIn_{0,3}Ga_{0,7}Se₂ и p-TlIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ показали для энергии связи акцептора следующие значения: 35,0 мэВ, 16,5 мэВ и 14,5 мэВ, соответственно, для трех типов кристаллов. Ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов из данной работы приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – данные измерений E_g из работы [77]

Материал	Температура, К	E_g (прямые), эВ	E_g (непрямые), эВ
p – TlGaSe ₂	10	2,244	2,196
	140	2,195	2,127
	300	2,164	2,073
p – TlIn _{0,3} Ga _{0,7} Se ₂	10	2,158	2,130
	140	2,131	2,101
	300	2,098	2,064
p – TlIn _{0,5} Ga _{0,5} Se ₂	10	2,107	2,090
	140	2,075	2,054
	300	2,019	2,004

В работе [78] спектры поглощения тонких слоев кристаллов TlInS₂ использовались для изучения энергетической щели при межзонных переходах в области энергий 2 - 2,4 эВ. Показано, что энергетический зазор E_g для прямых переходов составляет 2,34 эВ. Дисперсионная кривая показателя преломления указывает на аномальную дисперсию в области поглощения и нормальную в области пропускания. Измерения спектральной зависимости фототока при комнатной температуре дают для E_g значение 2,32 эВ.

Аналогичные измерения для Tl₄InGa₃S₈, представленные в [79] дали значения E_g для прямых и непрямых переходов 2,61 эВ и 2,40 эВ, соответственно. Температурное изменение ширины запрещенной зоны $\gamma = -6,0 \times 10^{-4} \text{ эВ} / \text{К}$. Ширина запрещенной зоны при 0К составляет 2,52 эВ.

В работе [80] для TlGaS₂, TlGaSe₂, и TlInS₂ получены значения, приведенные в табл. 1.8:

Таблица 1.8 – данные измерений E_g из работы [80]

Параметр	TlGaS ₂	TlGaSe ₂	TlInS ₂
E_g , эВ (непрямая)	2,45	1,97	2,27
E_g , эВ (прямая)	2,63	2,26	2,47
γ , 10 ⁻⁴ эВ/К	-5,3	-4,2	-9,2

1.7.2 Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света (КРС) - рассеяние света веществом, сопровождающееся заметным изменением частоты рассеиваемого света.

При неупругом рассеянии света поглощается квант падающего излучения и рождается квант рассеянного излучения, при этом происходит рождение или уничтожение кванта (или квантов) возбуждений кристалла, например, возбуждаются колебания кристаллической решетки (фононы).

В процессе поглощения падающего фотона происходит виртуальный одноэлектронный переход, соответствующий рождению электрон-дырочной пары. Затем вследствие рождения (стоксов процесс) или уничтожения (антистоксов процесс) фонона электрон переходит в другое виртуальное состояние, соответствующее новой (виртуальной) электрон-дырочной паре. Наконец, испуская рассеянный фотон, электрон возвращается в исходное состояние. В данном процессе электрон является «безваттным» переносчиком энергии, он ее не теряет и не приобретает. Энергия и волновой вектор сохраняются для всего процесса в целом.

Поскольку импульс фотона пренебрежимо мал, модуль волнового вектора фотона оказывается намного меньше размеров первой зоны Бриллюэна. Поэтому в силу законов сохранения энергии и импульса в однофононном рассеянии могут участвовать лишь фононы с волновым вектором k , близким к нулю. Иметь отличную от нуля энергию при нулевом волновом векторе могут только оптические фононы, поэтому спектры КРС кристаллов содержат набор линий, соответствую-

ющих рассеянию на фононах с $k = 0$, принадлежащих различным оптическим колебательным ветвям (при этом в спектрах КРС активны лишь те оптические ветви, которые соответствуют колебаниям, изменяющим хотя бы одну из компонент тензора поляризуемости кристалла). Число оптических ветвей возрастает по мере понижения симметрии кристалла. Например, для решетки типа алмаза частоты всех оптических ветвей при $k = 0$ одинаковы, поэтому в спектрах КРС регистрируется лишь одна однофононная линия, а для решетки типа сфалерита частоты продольных и поперечных оптических фононов с $k = 0$ неодинаковы, и в спектре присутствуют две однофононные линии. Поскольку каждый кристалл характеризуется уникальным набором колебательных ветвей (и, соответственно, частот оптических фононов с $k = 0$), измерение спектров КРС может выступать как эффективный метод анализа вещества.

В силу низкой симметрии кристаллов $A^3B^3C^6_2$ спектр КРС этих кристаллов содержит достаточно большое число линий. Спектры КРС $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

при $T = 4$ К приведены на рис. 1.14 и 1.15.

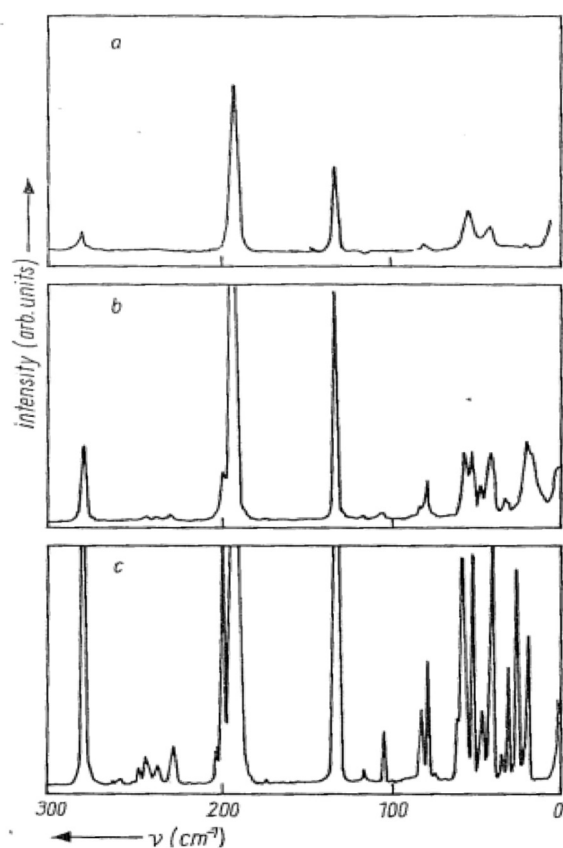


Рисунок 1.14 – Спектры КРС $TlGaSe_2$ при температурах 300 К (а), 85 К (б) и 4 К (с) [91]

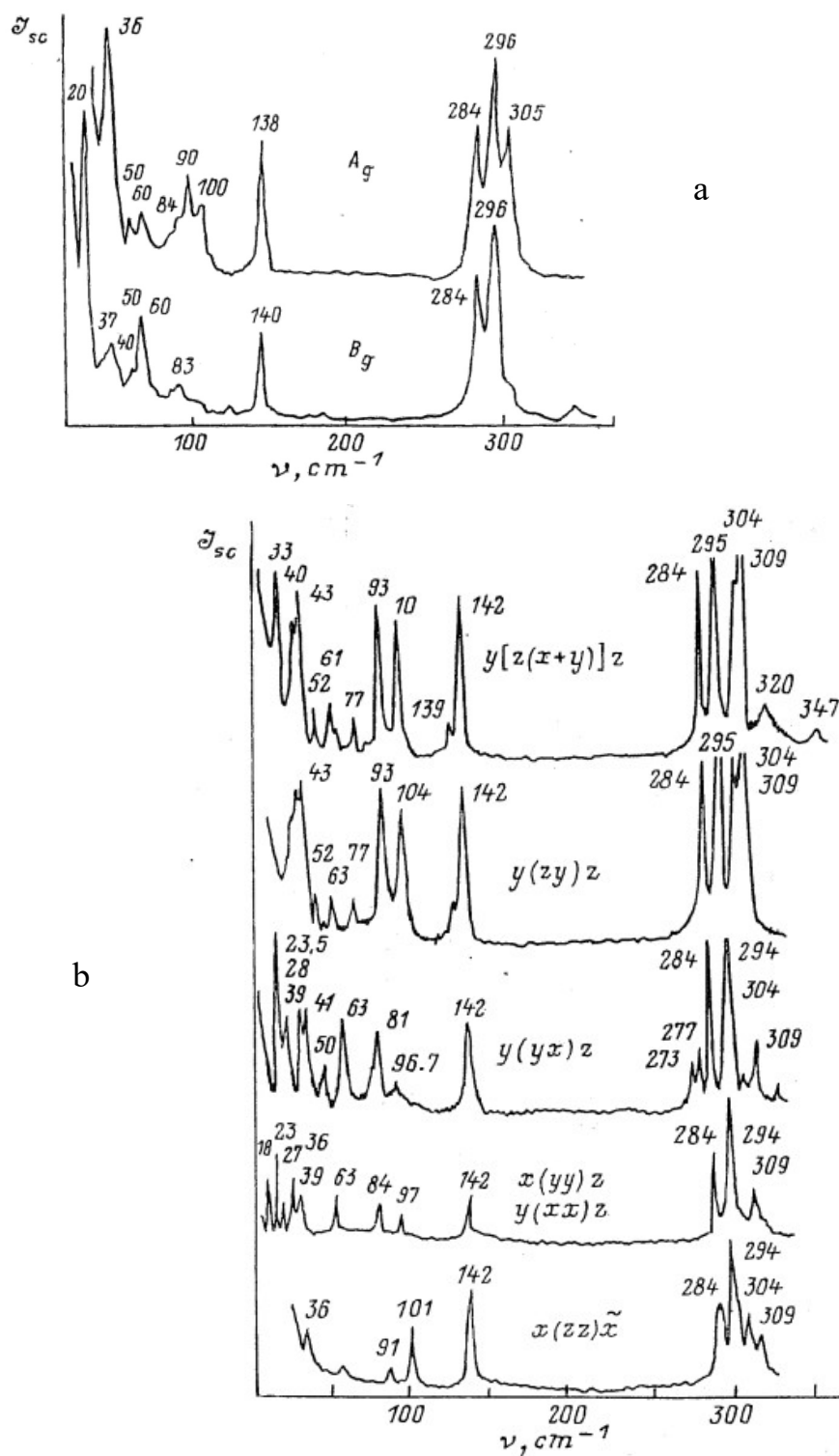


Рисунок 1.15 – Спектры КРС TIInS₂ при температурах 300 К (а) и 77 К (б) [92]

Несмотря на то, что в ряде работ сделаны расчеты числа и положения линий КРС для кристаллов TIInS₂ и TIInS₂, в реальных измерениях результаты

разных авторов достаточно сильно различаются [93, 94]. Различия могут быть связаны с разной ориентацией образцов и геометрией рамановских измерений, а также с тем, что исследуемые кристаллы могут содержать кристаллиты разных ориентаций, кроме того в литературе имеются сведения о наличие нескольких политипов у кристаллов $A^3B^3C^6_2$.

В таблицах 1.9 и 1.10 приведены литературные данные по положению линий КРС в $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, соответственно.

Таблица 1.9 - Литературные данные по положению линий КРС в $TlGaSe_2$ (в cm^{-1})

4 К	77 К	85 К	300 К	300 К	300 К
[87]	[90]	[87]	[90]	[87]	[84]
20		20		20	19
22.5					
26					
29					
32	31				
37	34	33	31	32	31,5
41	44	42	44	43	40,5
46		46			41,5
52	53	53			46
58	57	56	57	54	53,5
60				82	80
71		74		88	
74		79			
78					
83	85	83	85		83
88	91	87			
93	94	92	94		92
98	95				
104	136	106	136	105	
116	196	118	196	133	105
123		133		194	133,5
134		194		198	194,5
194		199			
200	201	204	230	230	231,5
205	230	231	280		270
219	235	240		240	279,5
227					
230					
239					
245	241	244			
249	247	250		250	

261		260			
281	275	280		268	
286	280	285		278	
293	284				
301					
305					

Таблица 1.10 – Литературные данные по положению линий КРС в TlInS_2 (в см^{-1})

12 К	13 К	77 К	77 К	110 К	300 К	300 К	300 К	300 К	300 К	300 К
[86]	[88]	[89]	[90]	[84]	[89]	[88]	[86]	[85]	[84]	[92]
22	23		18	22		19	19	19	18.5	20
27	28		23						24.5	
			27	28						
			28							
			3336				34	35	34.5	36
40	40		39	38		36	37		39	37
42	42		40							40
45	44		41							
49	47		43				43			
51	51		50	48			49			
56	56		52			52		51	50	50
59	59		61	58				59	57	60
62	63		63	61		60				
79	75		77							
	81		81	81		81	81	81	81	
84	84		84							83
90	91		93			89	87	90	89.5	84
93	95		97	92			98			90
97	98									
101	105		101	100		100		100	100	100
			104							
111	113			117			115	125	128.5	
116	133			132	137.2	138	137	137	138	138
131		137.7	139	138						140
137	139	172.6	142		175.1					
268	270	271.9	273		270.6	272	271	269		
273	274		277	273						
281	280	279.7	284	280	280.5	281	279	282	282.5	284
291	291	290.1	294	291	292	292	291	293	294	296
			295							
301		300.4	304	301		303	301		301	
306	308	305.8	309	307	309.1		304	303	304	305
317	321	318.4	320	319						
319	326	345.8	347	348	345.5	346	347		347	
346	349	349.9								

350	354									
-----	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Значительное внимание в литературе уделяется результатам исследований температурной зависимости положения и формы линий КРС в TlGaSe_2 и TlInS_2 . Авторы работы [95] полагают, что сдвиг и уширение фоновых линий при нагревании являются проявлением фонон-фононного взаимодействия в кристалле и измерения положения линий КРС и их ширины в зависимости от температуры позволяют изучать ангармоничность колебаний решетки. Они приводят результаты расчетов результирующего сдвига линий, проявляющегося вследствие «внутримолекулярного взаимодействия, теплового расширения и ангармоничности колебаний атомов решетки».

В работе [96] говорится, что температурный сдвиг линий комбинационного рассеяния света (КРС) должен подчиняться статистике Бозе-Эйнштейна, т.е. быть монотонным. Появление немонотонности в температурной зависимости положения линий может свидетельствовать о наличии фазового перехода.

Выводы по разделу 1. Анализ литературных данных позволил сформулировать следующие не решенные на начало исследований вопросы:

1. Несмотря на то, что в литературе приведено достаточно много результатов по температурам фазовых переходов в TlGaSe_2 и TlInS_2 , данные эти весьма противоречивы. Они достаточно сильно различаются у разных авторов, и еще больше различаются при использовании разных методик исследования.
2. В литературе имеется ограниченное количество сведений о влиянии примесей на структурные, электрические и оптические характеристики TlGaSe_2 и TlInS_2 .
3. Следует констатировать, что если диэлектрические свойства сегнетоэлектриков-полупроводников TlGaSe_2 и TlInS_2 описаны в литературе достаточно подробно, то полупроводниковые параметры этих же материалов приведены с

достаточными пробелами. В особенности это касается транспорта носителей заряда и кинетических характеристик.

4. Недостаточно полно освещены рамановские исследования TlGaSe_2 и TlInS_2 . В частности, нет данных о проявлении в рамановских спектрах фазовых переходов в этих материалах.

5. Недостаточно полно исследованы фотоэлектрические свойства TlGaSe_2 и TlInS_2 .

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследуемые образцы

2.1.1 Синтез шихты соединений $A^3B^3C^6_2$

Методы синтеза соединений $A^3B^3C^6_2$ не отличаются от методов синтеза других полупроводниковых материалов. Все существующие методы синтеза бинарных и более сложных полупроводников можно разделить на три группы:

- 1 - прямые методы синтеза,
- 2 - косвенные методы синтеза,
- 3 - синтез в газовой фазе с газотранспортируемыми реагентами.

Косвенные методы синтеза и синтез в газовой фазе халькогенидов III^B подгруппы описаны в работах [97, 98]. Для синтеза соединений $A^3B^3C^6_2$ в основном применяется метод прямого синтеза. Кратко опишем этот метод.

Метод прямого синтеза в основном проводится в эвакуированном объеме. Метод может быть осуществим как в однотемпературном варианте, так и в двухтемпературном.

Однотемпературный синтез из компонентов является одним из наиболее простых и распространенных. Преимуществами этого метода являются:

- 1) простота достижения стехиометрии в процессе синтеза и отсутствие потерь составляющих компонентов;
- 2) простота используемой аппаратуры;
- 3) отсутствие посторонних веществ и избытка компонентов, что обуславливает высокую чистоту и снижение концентрации дефектов в получаемом продукте.

Наряду с преимуществами, этот метод обладает рядом недостатков, ограничивающих область его применения. Метод применим для получения веществ из

малолетучих компонентов, поскольку при заметной их летучести возможны отклонения состава конечного продукта от стехиометрии за счет испарения с поверхности. Кроме того, данным методом трудно получить соединения, образующиеся по перитектической реакции.

Прямой однотемпературный метод синтеза может быть применен лишь к соединениям, образующимся в условиях моновариантного равновесия, т.е. когда состав вещества практически не зависит от давления. Для обоснованного выбора режима синтеза необходимо знать лишь диаграмму температура-концентрация для данной системы. Этот метод можно использовать и для получения соединений из компонентов, обладающих заметной летучестью при условии, что давление диссоциации соединения намного меньше, чем давление пара компонентов при той температуре (не более $9,8 \cdot 10^3$ Па). При этом нагревание необходимо производить осторожно, постепенно поднимая температуру в соответствии со скоростью реакции во избежание взрыва контейнера. Более обоснованным можно считать выбор режима синтеза соединения на основе кривых записи процесса синтеза с помощью ДТА, где фиксируются все процессы, сопровождающиеся поглощением и выделением тепла. Для этого можно использовать малые количества смесей элементов (порядка $(1,0-1,5) \cdot 10^{-3}$ кг), взвешенных в стехиометрическом соотношении. После установления температуры взаимодействия, сопровождаемой выделением тепла, можно обоснованно подобрать режим синтеза. С целью предотвращения бурного взаимодействия между компонентами, их взаимодействия с материалом контейнера и возможных испарений компонентов в результате нагрева за счет выделяемого при реакции тепла, процесс синтеза следует проводить при температурах на 20-30 °С ниже температуры бурного реагирования. При этом процесс протекает с умеренной скоростью, продлевается время его протекания, устраняется возможность разрушения контейнера и повышается чистота получаемого продукта.

При получении соединений при значительном давлении паров необходим тщательный контроль температуры и давления, поскольку слитки заданного состава могут быть получены только в условиях бивариантного равновесия. Возможность независимого регулирования и контроля температуры и давления в системе реализуется в условиях так называемого двухтемпературного синтеза. В этом методе нелетучий компонент должен находиться в более горячей зоне двухтемпературной печи при температуре T_1 , а летучий – в низкотемпературной при T_2 ($T_1 > T_2$). Температуру T_2 необходимо выбирать так, чтобы летучий компонент мог находиться в газовой фазе. Обычно температура T_1 должна быть на 20-30 К выше температуры плавления синтезируемого вещества. В устанавливаемом температурном режиме летучий компонент, испаряясь при температуре T_2 , поглощается расплавленным (или твердым) нелетучим компонентом. Состав расплава определяется температурой T_1 и давлением пара в системе, которая в свою очередь регулируется температурой T_2 . Для контролируемого давления в системе с изменением температуры T_2 необходимо знать зависимость давления пара летучего компонента от температуры. К числу достоинств описываемого метода относится возможность синтеза соединений с высоким значением температуры плавления и давления диссоциации перитектических фаз и соединений, претерпевающих фазовый переход в твердом состоянии. В принципе, этот метод можно считать достаточно универсальным, однако его практическое применение ограничено необходимостью знания Р-Т-х диаграммы состояния системы.

В экспериментах по синтезу использовались следующие элементы: галлий марки ГЛ-В4, индий марки Ин-000, таллий марки Тл-000, сера элементарная особой чистоты марки ОСЧ-16-5, селен особой чистоты марки ОСЧ-19-5 по МРТУ6-09.

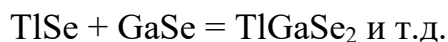
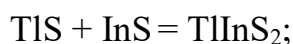
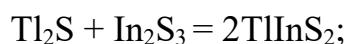
Синтез сплавов и соединений, ДТА, процессы отжига а также выращивания монокристаллов исследуемых веществ были проведены в кварцевых ампулах различных конструкций. Перед использованием кварцевые ампулы подвергались

предварительной тщательной химической очистке хромовой смесью ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) или плавиковой кислотой HF.

В первом случае их оставляли в растворе на два-три дня, а в случае HF – на 2 часа. Потом, содержимое ампул сливали и промывали ампулы несколько раз сначала проточной водой, а далее дистиллированной. Затем ампулы погружали в специальную емкость с дистиллированной водой и кипятили в течение часа. После их промывали бидистиллированной водой и просушивали в вакуумно-сушильном шкафу. После сушки горлышки ампул для предохранения от загрязнений закрывались стерильной ватой. Ампулы, предназначенные для выращивания и чистки исследуемых веществ, дополнительно отжигались в печи при 1030-1050 К в течение двух часов.

В ампулы, очищенные указанным образом, загружали взвешенные на аналитических весах компоненты. Загруженную ампулу соединяли с отводным шлангом вакуумной системы, и после достижения остаточного давления $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па отпаивали на пропано-кислородном пламени.

При синтезе соединений $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ и сплавов на их основе в основном использовался метод двухтемпературного прямого синтеза. Кроме того, тройные соединения $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ также были синтезированы взаимодействием соответствующих бинарных соединений по реакциям:



В последнем случае синтез осуществляли в одготемпературном варианте.

Отсутствие летучих компонентов создавало возможность проведения синтеза при температурах, соизмеримых с температурой плавления синтезируемого

вещества. В отличие от синтеза из элементарных компонент, где теплота образования более 100 ккал/моль, в данном варианте теплота образования тройных соединений не высокая, что создает преимущественно безопасную возможность проведения процесса синтеза в эвакуированных ампулах с использованием 90-95 % имеющегося объема.

2.1.2 Методика выращивания монокристаллов

В литературе имеется много работ, посвященных выращиванию монокристаллов соединений A^3B^6 и $A^3B^3C^6_2$ из шихты. Для этого применялись химические транспортные реакции (A^3B^6), сублимация, зонная перекристаллизация и вытягивание из расплава по Чохральскому, выращивание из расплавленных металлов и т.д. Обзор этих методов представлен в [97, 98].

Следует отметить, что для получения достаточно больших монокристаллов соединений $A^3B^3C^6_2$, а также твердых растворов на их основе, основным методом является метод направленной кристаллизации по Бриджмену-Стокбаргеру. Преимуществом этого метода является относительная простота оборудования, возможность получения крупных и однородных кристаллов. Однако при помощи этого метода невозможно выращивание монокристаллов низкотемпературных модификаций полиморфных соединений.

Сущность метода заключается в том, что для создания зародыша на границе между расплавом и кристаллом кристаллизация проводится в поле температурного градиента [99]. Кристаллизуемый материал помещается в цилиндрическом тигле, который опускается через поле температурного градиента или же наоборот – тигель стоит неподвижно, нагреватель двигается вверх. В печи существует зона температуры с почти постоянным градиентом. Эту зону, расположенную перпендикулярно оси тигля, перемещают достаточно медленно, чтобы граница кристалл-расплав успевала следовать за ней. Как правило, в начале эксперимента

все содержимое тигля расплавляется, по мере охлаждения начинают образовываться зародыши. Образование нескольких зародышей в процессе роста нежелательно, это приводит к росту блочных кристаллов. Для того, чтобы в результате охлаждения не росли разориентированные блочные кристаллы, дно тигля предусматривают коническим, капиллярным, или же на конце тигля конической формы предусматривают одно или два расширения, которые соединяют друг с другом и с тиглем капиллярами. Такие конструкции тиглей обеспечивают первоначальное зарождение в очень малом объеме (у конусного окончания) и способствуют отбору монокристалльного участка из расширения в качестве затравки при проращении через капилляр. В отличие от других методов выращивания, использование затравок в методе Бриджмена-Стокбаргера представляет определенные трудности, поэтому в этом методе ими не пользуются. Обычные трудности при выращивании кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера заключаются в необходимости создания очень небольшого температурного градиента вдоль тигля. Дело в том, что расплавы многих веществ, в том числе и соединений $A^3B^3C^6_2$, а также твердых растворов на их основе, при медленном охлаждении заметно переохлаждаются до начала кристаллизации. Если расплав переохлаждается и температурный градиент довольно мал, то, как показывает опыт, часто весь образец оказывается в переохлажденном состоянии до появления первых кристаллов – зародышей. Зарождение в таких условиях приводит к очень быстрому росту в остальной части расплава и неизбежному образованию спонтанно возникших мелких кристаллов низкого качества. Большие же температурные градиенты гарантируют зарождение до того, как весь расплав переохлаждается. В этом случае рост протекает в контролируемых условиях. Однако, чрезмерно большие градиенты нежелательны, в большинстве случаев при этом в выращиваемом кристалле образуются множество разного рода дефектов, к тому же кристалл при этом неизбежно подвергается большим термическим напряжениям. Поэтому в процессе проводимых нами экспериментов по выращиванию монокристаллов

для каждой группы веществ были определены оптимальные температурные градиенты, скорости выращивания, температуры отжига и т.д. При выращивании твердых растворов или легированных образцов монокристаллов учитывались значения коэффициента сегрегации (k), определяемые из соответствующих диаграмм состояния. В случае сильного отличия k от единицы применялись другие методы выращивания (например, зонное выравнивание) или технологические операции (дополнительный гомогенизирующий отжиг) и т. д.

В случае легированных кристаллов, легирующую компоненту добавляли в поликристаллические $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ и смесь нагревали до температуры $T = T_{пл} + (20 - 30) \text{ K}$ в течение 2-3 часов для растворения и гомогенизации. При этом в случае использования редкоземельных компонент в качестве легирующих добавок наблюдалась взаимодействие кварцевых тиглей с расплавами.

В отличие от кварцевых стеклоглеродные тигли не взаимодействовали с расплавами указанных веществ. Однако, кристаллы, выращенные в этих тиглях, не имели строго определенную ориентацию, а являлись в большинстве случаев крупноблочными. Это, по-видимому, связано с большой теплопроводностью тиглей из стеклоглерода, которые в расплаве образуют расплывчатый градиент температуры в зоне кристаллизации, соответственно при этом происходит кристаллизация из переохлажденного расплава, что и приводит к росту блочных кристаллов.

После эвакуирования загруженной ампулы указанной конструкции, она была помещена в градуированную печь. Градуировку печей выполняли следующим образом. В нагретую до необходимой температуры печь с помощью приспособлений со скоростью $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ была опущена платино-платинородиевая (ПР13/0) термопара, концы которой были соединены с градуированными эталонными веществами двухкоординатным самописцем Н307/1. Таким образом, была

произведена запись распределения температуры в печи, которая приведена на рисунке 2.1.

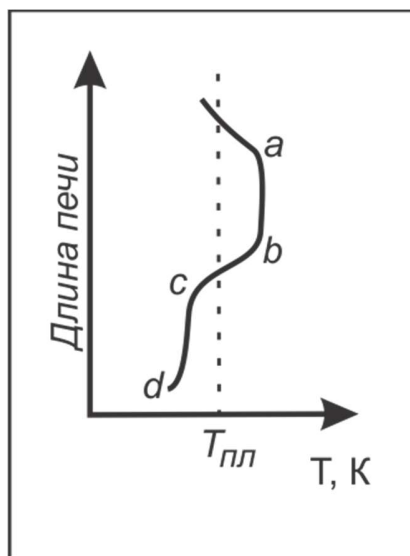


Рисунок 2.1 – Профиль распределения температуры в печи при выращивании кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера

Как видно из рисунка 2.1, участок *ab* кривой соответствует равномерному распределению температуры T_1 , которая по значению равнялась $T_1 = T_{пл} + (20-30)$ К для каждого вещества. Участок кривой *bc* соответствует кристаллизации расплава. На этом участке создавался градиент температуры $\Delta T = (10-17)$ К/м². Зона *cd*, имеющая температуру $T_2 = T_{пл} - (0,8-0,5) T_{пл}$ К, выбиралась для каждого вещества индивидуально. В этой зоне после выращивания кристалл отжигался без высоких термических напряжений, возникающих при чрезмерных перепадах температуры.

Скорость движения ампулы выбиралась в пределах $(0,05-0,08) \cdot 10^{-6}$ м/с, исходя из решаемой задачи (выращивание чистых кристаллов, выращивание легированных кристаллов или твердых растворов) и размеров ампул. Для ампул относительно большего диаметра $(0,02-0,025)$ м выбиралась скорость движения $(0,05-0,027) \cdot 10^{-6}$ м/с, так как для монокристаллов соединений GaS, GaSe, TlInS₂,

TlGaS₂ и TlGaSe₂ только при таких скоростях удавалось добиться уменьшения кривизны фронта кристаллизации.

Как известно, как выпуклая, так и вогнутая поверхность раздела кристалл-расплав одинаково не благоприятны [100]. В зависимости от формы фронта кристаллизации центральная часть кристалла сжимается больше или меньше, чем его наружная часть. Это приводит к термическим напряжениям, возникающим в кристалле, в результате чего происходит растяжение в центральной части и сжатие во внешней, или же наоборот. При охлаждении кристалла разные его части в плоскости поперечного сечения претерпевают неодинаковое сжатие вследствие кривизны изотермических плоскостей, что вызывает образование структурных дефектов – дислокаций. Наличие структурных дефектов в свою очередь приводит к ухудшению физических свойств кристалла, например к уменьшению времени жизни и подвижности неосновных носителей заряда. Образцы таких кристаллов будут иметь значительно меньший коэффициент передачи тока. Поэтому наиболее благоприятной является плоская поверхность раздела на границе кристалл-расплав, исключая появление внутренних напряжений. Учитывая, что на поверхности раздела концентрация примеси постоянна, сохранение плоского фронта кристаллизации важно также для равномерного распределения примесей в поперечном сечении кристалла. Согласно данным [100, 101] влияние возмущений режимов выращивания увеличивается при уменьшении осевой составляющей градиента температуры, пропорциональной параметру $4h/\lambda R$, где: h – коэффициент конвективного теплообмена, λ – коэффициент теплопроводности, R – радиус тигля или ампулы. Таким образом, как видно, вероятность получения однородного слитка большого радиуса мала, поскольку увеличение радиуса повышает радиальную составляющую температурного градиента, и, следовательно, кривизну фронта кристаллизации. В проведенных нами экспериментах, варьируя скоростями кристаллизации и выбором размеров тигля (ампулы) добивались почти плоского фронта кристаллизации.

Форма дна ампулы имеет большое значение для управления ориентацией выращиваемых слоистых и цепочечных кристаллов соединений A^3B^6 и $A^3B^3C^6_2$. Эксперименты по росту кристаллов с разной формой дна ампул показали, что при использовании ампул со сферической, плоской или согнутой формами дна слои растущего кристалла ориентируются преимущественно в направлении перпендикулярном оси ампулы, а при остроконечной и овальной формах дна слои имеют ориентацию, параллельную оси ампулы.

Характерной особенностью кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ является то, что они имеют ярко выраженную слоистую структуру и, вследствие этого, существенные отклонения от стехиометрии и идеального структурного совершенства, а также целый ряд фазовых превращений (см. литературный обзор). Анализ литературы показывает, что кристаллы, выращенные одним и тем же методом в разных лабораториях могут существенно отличаться. В связи с этим нами было проведено исследование стехиометрии состава и дефектов структуры на поверхности нелегированных и легированных кристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$, полученных по единой методике Бриджмена-Стокбаргера, на которых проводились дальнейшие исследования.

2.1.3 Структура и дефекты поверхности кристаллов

Электронно-микроскопические исследования использовались для изучения структурного совершенства слоевых (перпендикулярных оси C) и торцевых поверхностей кристаллов и возможного отклонения их состава от стехиометрического

Исследования показали наличие на поверхностях скола кристаллов значительного количества крупномасштабных дефектов, форма и химический состав которых различался на поверхностях, полученных сколом вдоль слабо связанных слоев либо перпендикулярно им.

На рисунках 2.2 – 2.4 представлены СЭМ-изображения торца образца TlGaSe_2 [15, 22], свидетельствующее о том, что кристаллы имеют слоистую структуру. При этом на торцевых сколах кристаллов слои имеют включения как в виде единичных дендритов, см. рис. 2.3, так и в виде их игольчатых скоплений неправильной формы, см. рис. 2.4.

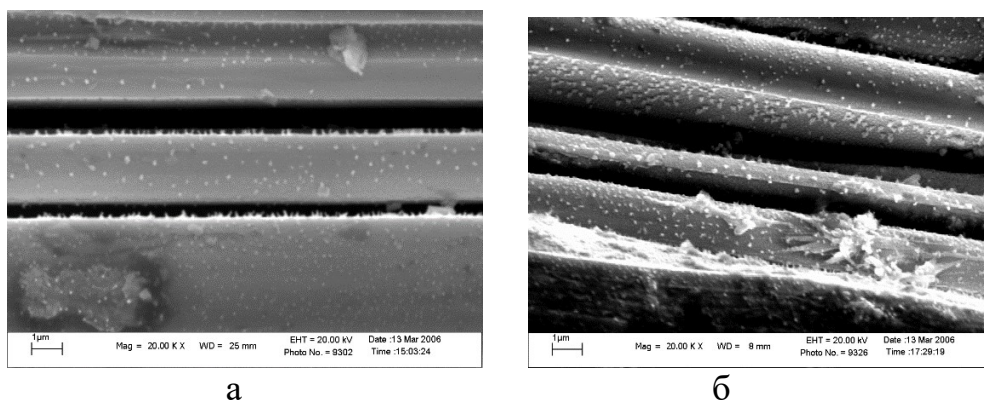


Рисунок 2.2 – Топография участка торцевой поверхности кристалла TlGaSe_2 ($\times 20000$) при перпендикулярном (а) и наклонном (б) положении сканирующего луча относительно плоскости образца.

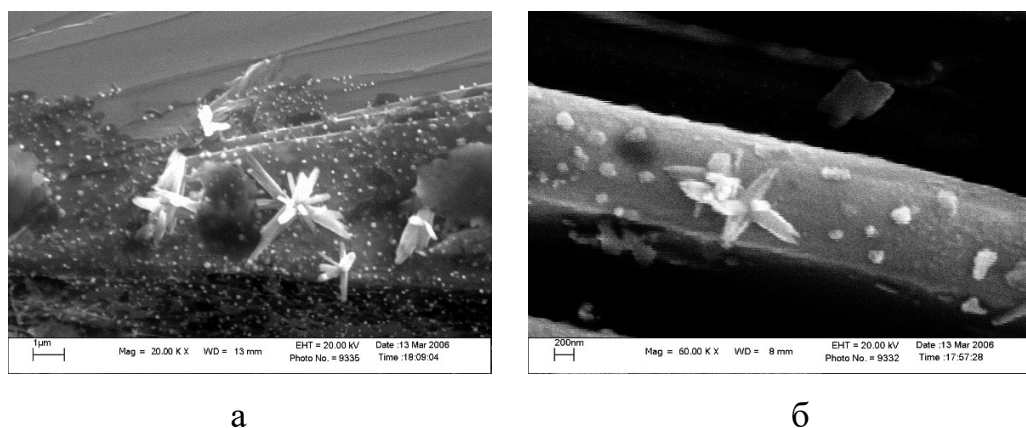
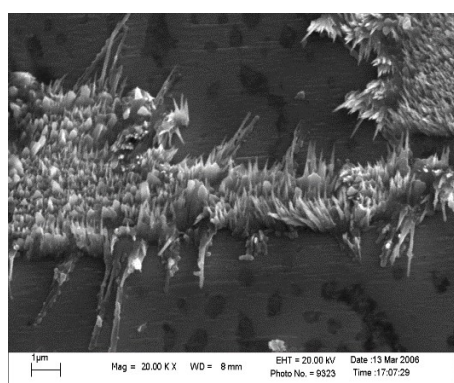
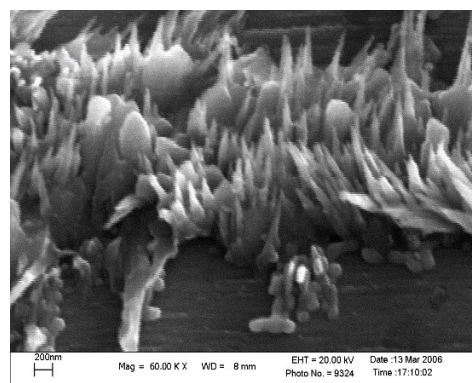


Рисунок 2.3 – Отдельные дендритные включения на участке поверхности торца TlGaSe_2 при разных увеличениях: а - ($\times 20000$); б - ($\times 60000$).



а



б

Рисунок 2.4 – Включения в виде полос на участке поверхности торца TlGaSe_2 при увеличении: а - ($\times 20000$); б – ($\times 60000$).

Сканирование вдоль этих включений при проведении рентгено-спектрального анализа показало, что игольчатые полосы и дендриты образованы селеном, см. рис.2.5.

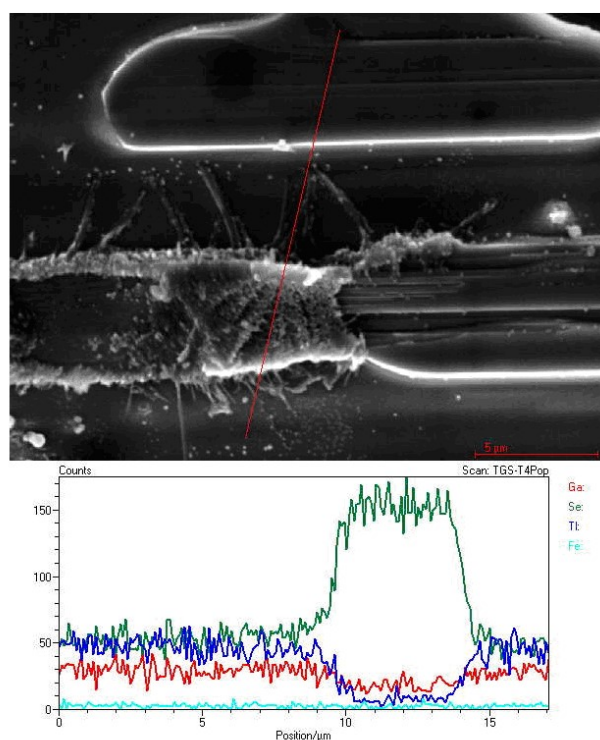


Рисунок 2.5 – Топография участка поверхности TlGaSe_2 и соответствующее ей распределение элементов (кривые сверху вниз – Se, Tl, Ga, Fe)

На поверхности плоскостей слоев TlGaSe_2 также можно различить множество отдельных включений или фрагментов различной формы и размера, см. рис. 2.6, большинство которых расположено на ступеньках скола. Определение элементного состава по поверхности слоев, выполненное вдоль нескольких линий, пересекавших указанные включения, показали наличие двух типов включений. В одних включениях наблюдается увеличенное содержание Se и уменьшенное содержание Ga по сравнению со средним составом кристалла, тогда как в других имеется избыток Se и недостаток Tl при практически однородном содержании Ga. С другой стороны, мелкие частицы круглой либо эллиптической формы, показанные на рис. 2.7, были определены как частицы остаточного таллия без значимого содержания других элементов.

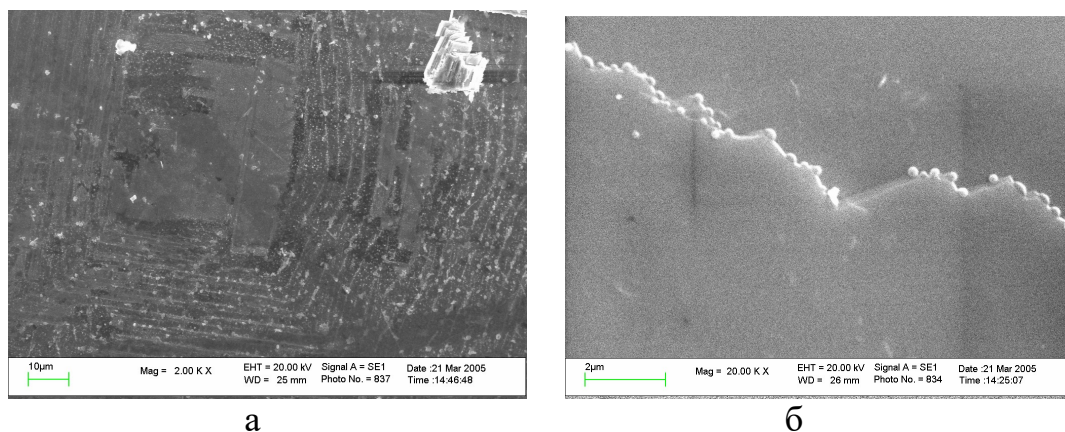


Рисунок 2.6 – Топография участка поверхности кристалла TlGaSe_2 при увеличении а – (x 2000) раз; б – (x 20000).

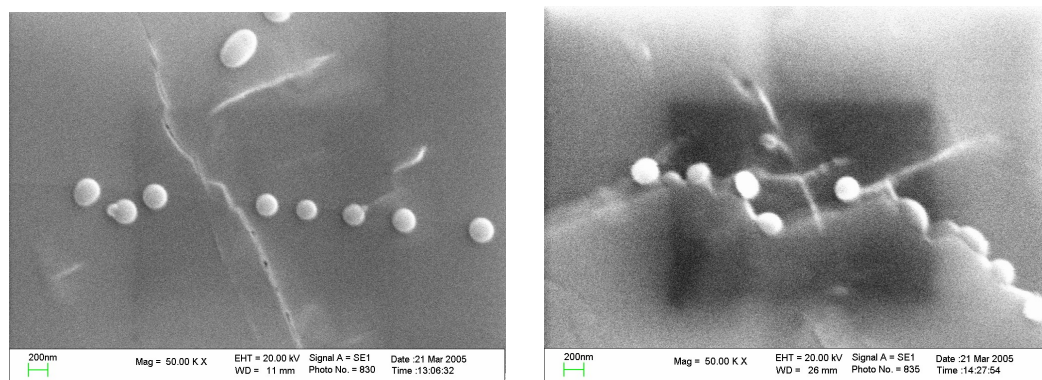


Рисунок 2.7 – Топография участков поверхности кристалла TlGaSe_2 при увеличении в 50 000 раз.

Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом. В процессе роста кристаллов могут иметь место отклонения состава расплава от стехиометрии в некоторых областях тигля в течение длительного времени охлаждения в интервале температур 950-1150 К. Избыток некоторых элементов в растворе способствует образованию вкраплений фаз разного состава в кристаллах TlGaSe_2 . Некоторые из этих вкраплений находятся между слоями слабосвязанных плоскостей кристалла и характеризуются овальной структурой. Включения же, встроенные в слои, обладают дендритной либо игольчатой структурой.

Кристаллы TlInS_2 , выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера, легированные примесями серебра, бора, эрбия и тербия имеют другой вид поверхности. Как видно из рисунка 2.8, сколы кристаллов имеют слоистую структуру со слоями примерно одной толщины (~ 1 мкм). В кристаллах, легированных бором, имеются ямки прямоугольной формы размерами в несколько десятков микрон, см. рис. 2.9.

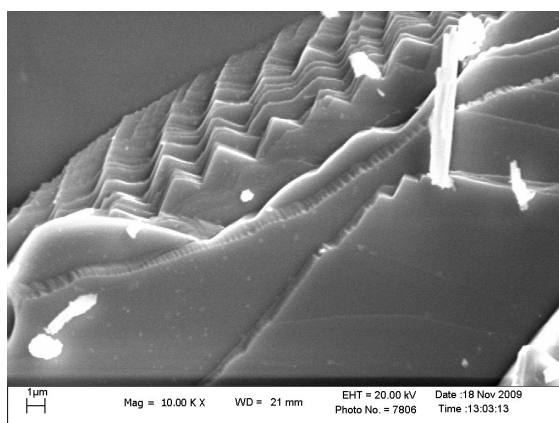


Рисунок 2.8 – Слоистая структура кристалла TlInS_2 при увеличении 20000.

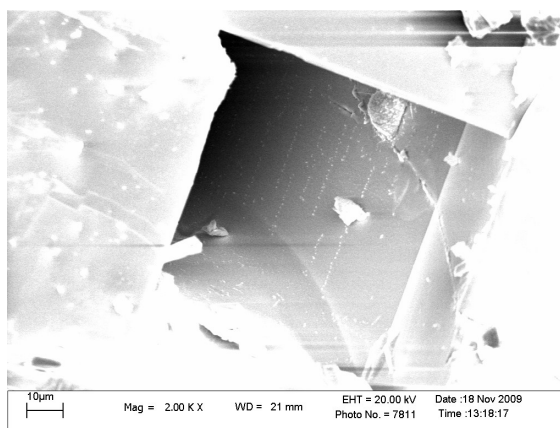


Рисунок 2.9 – Прямоугольная ямка-выколка в кристалле TlInS_2 при увеличении 2000.

При более сильных увеличениях в этих ямках видны включения, выходящие на границы слоев (более крупных размеров) либо находящиеся в слоях (более мелкие), см. рис. 2.10. Как показали рентгено-спектральные исследования, эти включения характеризуются недостатком индия и серы, см. рис. 2.11.

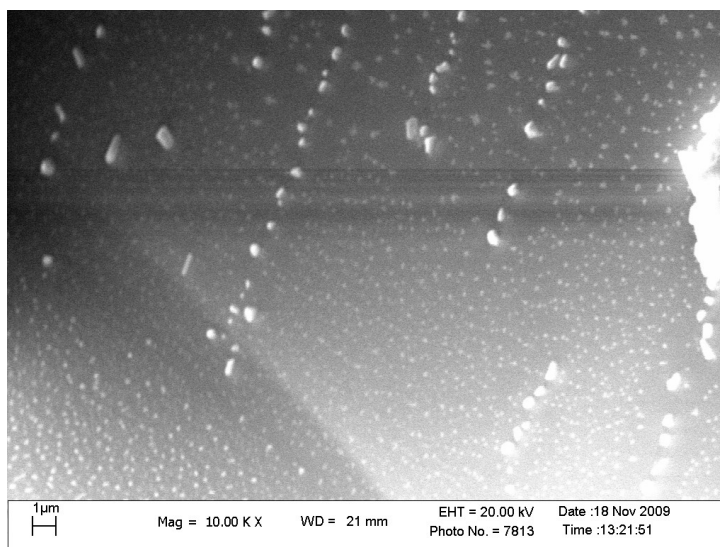


Рисунок 2.10 – Выход включений другого состава в прямоугольной ямке в кристалле TlInS_2 , легированном бором.

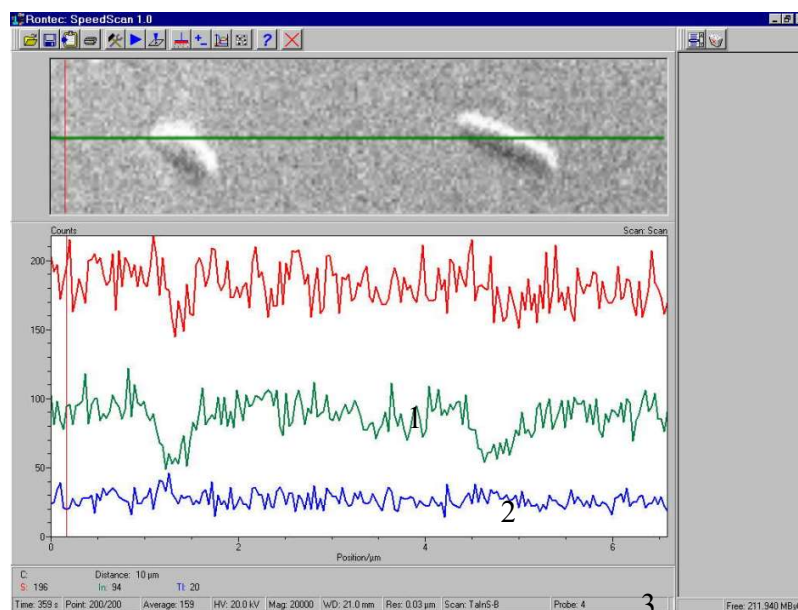


Рисунок 2.11 – Топография участка поверхности кристалла TlInS_2 и соответствующая ей рентгенограмма распределения элементов (кривые 1 – S, 2 - In, 3 - Tl)

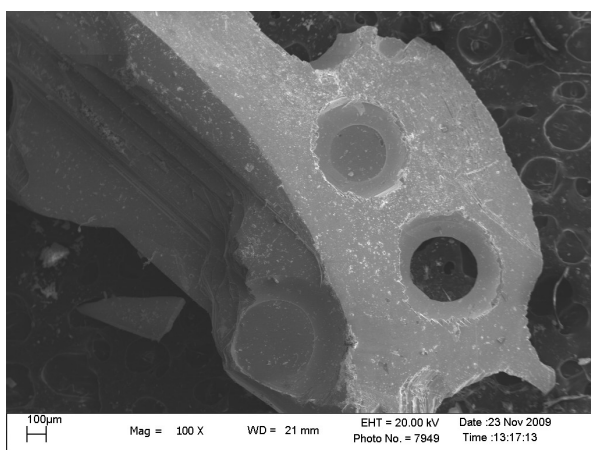


Рисунок 2.12 – Ямки округлой формы в кристалле TlInS_2 с серебром при увеличении 100.

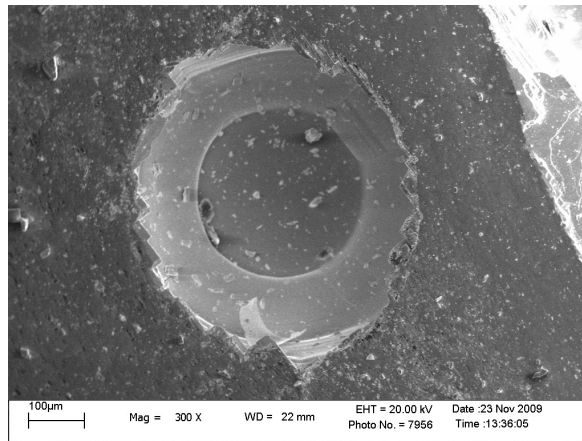


Рисунок 2.13 – Ямка в кристалле $TlInS_2$ при увеличении 300.

На поверхности кристаллов, легированных серебром, наблюдались ямки в виде практически правильных кругов, см. рис.2.12 и 2.13. Однако, как показали рентгеновские исследования, см. рис.2.14, новых элементов в ямке не обнаружено, только область ямки характеризуется более слабым сигналом составляющих элементов талия, индия, серы.

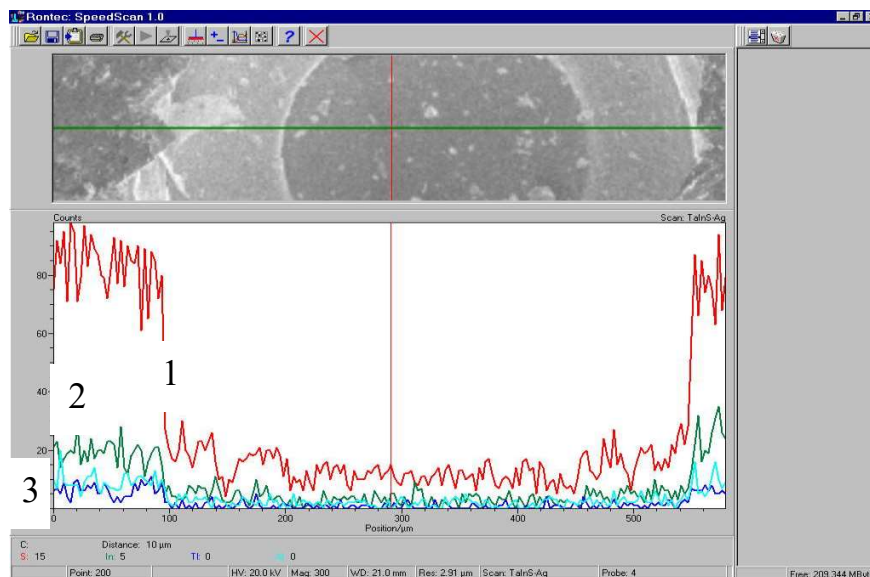


Рисунок 2.14 – Топография участка поверхности $TlInS_2$ с Ag и соответствующая ей рентгенограмма распределения элементов (1 –S, 2 - In, 3 -Tl)

Кристаллы TlInS_2 , легированные серебром, бором, эрбием и тербием имели относительно чистые слои, без наростов и включений (рис.2.15). Однако встречались кристаллы, где слои могли вырасти под различными углами, иметь сколы перпендикулярно слоям и т.п., см. рис.2.16 – 2.19.

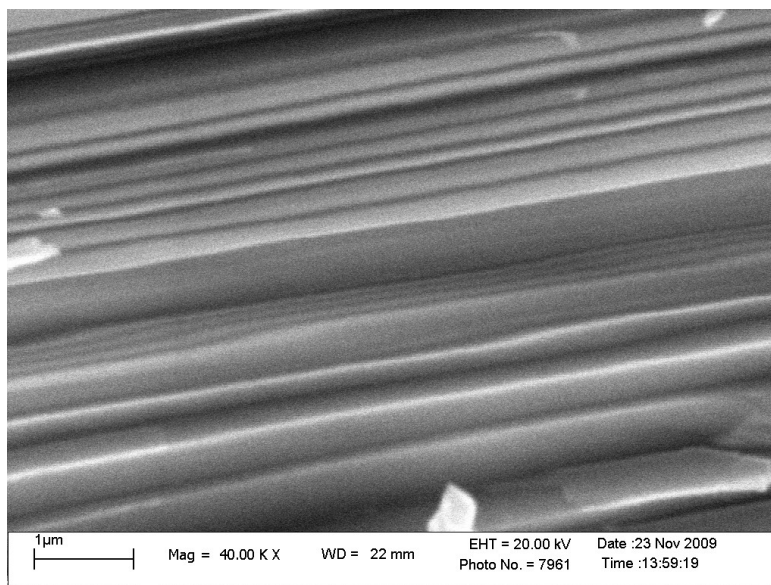


Рисунок 2.15 – СЭМ изображение кристалла относительно чистой поверхности кристалла TlInS_2 с серебром.

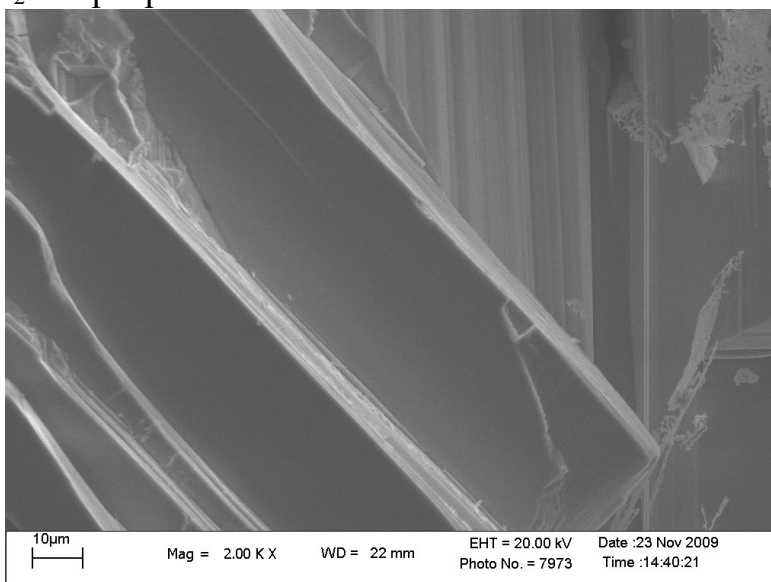


Рисунок 2.16 – СЭМ изображение кристалла поверхности кристалла TlInS_2 с эрбием под разными углами

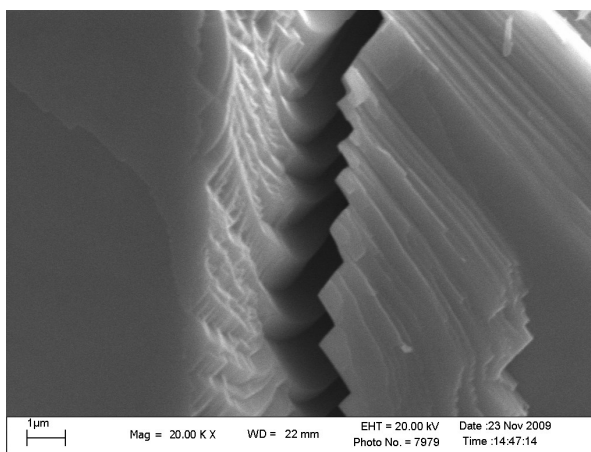


Рисунок 2.17 – СЭМ изображение раскола кристалла $TlInS_2$ с эрбием перпендикулярно слоям

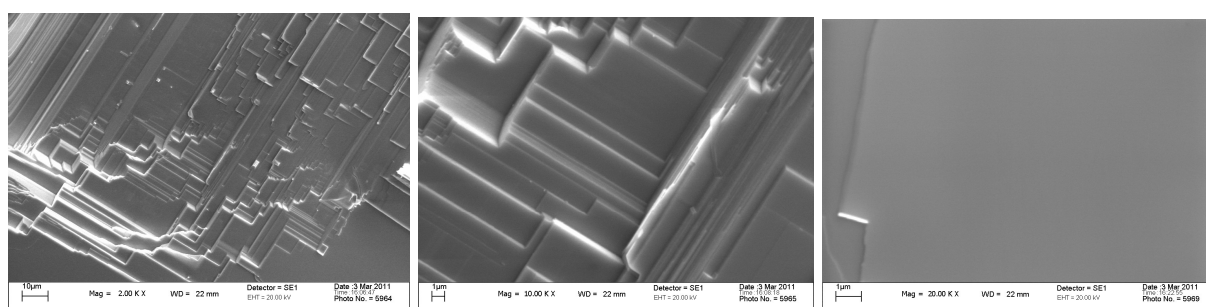


Рисунок 2.18 – СЭМ изображение поверхностей чистых слоев кристаллов $TlGaSe_2$, легированных тербием, при различных увеличениях

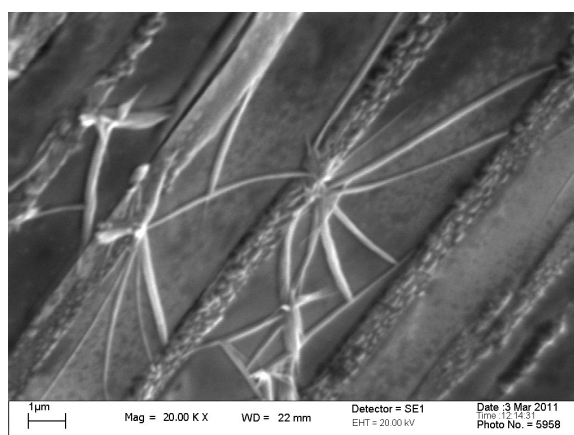


Рисунок 2.19 – СЭМ изображение кристалла $TlGaSe_2$, легированные серебром

Ниже приведены результаты исследования на просвет в поляризованном свете кристаллов TlGaSe_2 (с примесями Fe и B) и TlInS_2 (с примесями Er и Tb) с помощью оптического микроскопа типа Olympus UIS2, см. рис.2.20–2.21. Как видно из приведенных примеров оптических изображений исследуемых кристаллов, последние, как правило, имеют блочную структуру. В особенности это ярко выражено для образца $\text{TlInSe}_2 <\text{Fe}>$, см. рис. 2.20а, для которого ниже проведены также СЭМ изображения в электронном микроскопе, см. рис. 2.22, которые также подтвердили их блочную структуру. Поскольку рентгеновские исследования не выявили отличий по составу от основного вещества у этих блоков, последние могут представлять собой фазу того же состава, но с иной атомной структуры (как результат рассмотренных ниже фазовых превращений), что характерно для слоистых кристаллов.

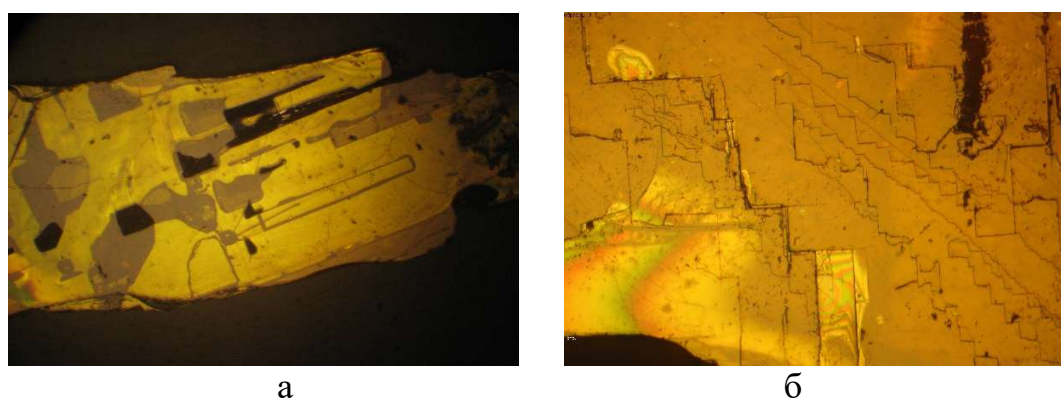


Рисунок 2.20 – Оптическое изображение поверхности кристаллов $\text{TlInSe}_2 <\text{Fe}>$ (а) и $\text{TlInSe}_2 <\text{B}>$ (б) в поляризованном свете

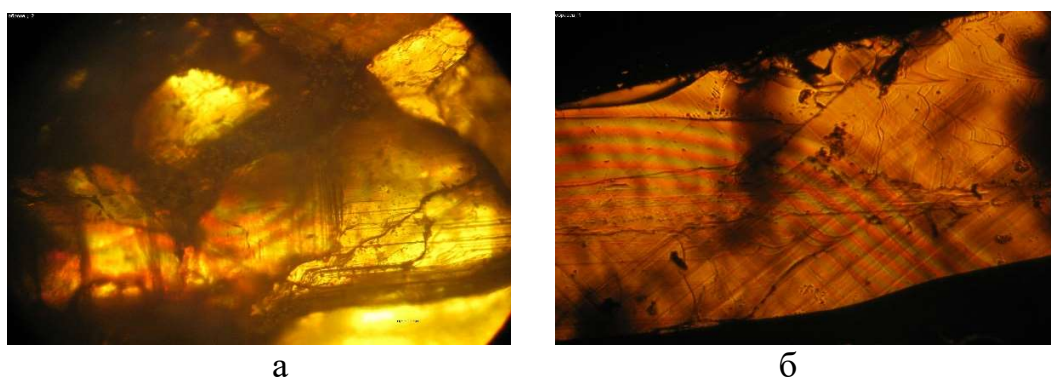


Рисунок 2.21 – Оптическое изображение поверхности кристаллов $\text{TlInS}_2 <\text{Er}>$ (а) и $\text{TlInS}_2 <\text{Tb}>$ (б) в поляризованном свете

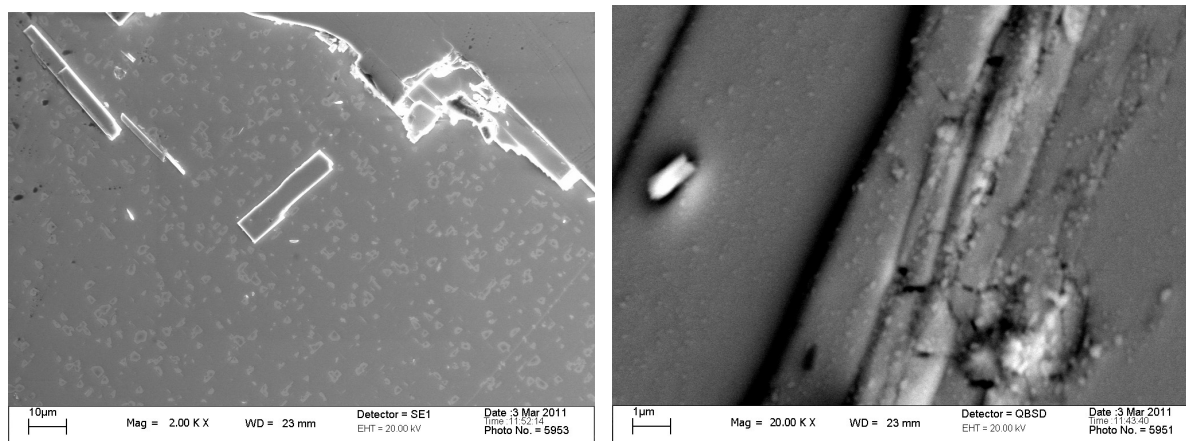


Рисунок 2.22 – СЭМ изображение кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Fe}\rangle$ при увеличении 2000

Таким образом, можно сделать вывод, что исследованные нами кристаллы TlInS_2 в целом имеют более совершенную структуру, чем кристаллы TlGaSe_2 , которые характеризовались большим наличием игольчатых, дендритных и овальных включений, обогащенных Se или Tl.

Хотя некоторые кристаллы TlInS_2 на поверхности скола также имели ямки прямоугольной или цилиндрической формы (как и в кристаллах TlGaSe_2), однако проведенный рентгеноспектральный анализ позволяет предположить, что цилиндрические ямки образовались при выколках включений того же состава, но другой кристаллографической ориентации блоков или фазы того же состава, но с иной структурой. В ямках прямоугольной формы обнаружены включения, выходящие на поверхность, и имеющие состав, обедненный In и S.

2.2 Методы исследований и используемая аппаратура

2.2.1 Электронно-микроскопические исследования

Для исследования структуры образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) типа LEO1455-VP с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа. При снятии СЭМ изображений изучался

сигнал как отраженных, так и вторичных электронов одновременно. Рентгено-спектральный микроанализ проводился в режиме линейного сканирования с использованием энергодисперсионного Si полупроводникового детектора фирмы “Rontec” (Германия). Для обеспечения необходимого для статистической обработки числа импульсов в пиках спектр записывался в течение времени не менее 300 сек. Количественный анализ содержания элементов осуществлялся с использованием программного обсчета спектров, проводимого на основе сравнения с эталонными образцами и уровнем тормозного излучения.

2.2.2 Измерение температурных зависимостей сопротивления на постоянном и переменном токе

Измерение температурных зависимостей сопротивления на постоянном токе проводилось с помощью Измерительной системы на базе рефрижератора замкнутого цикла HFMS компании Cryogenic Ltd.

Измерительная система HFMS предназначена для криогенных электрофизических измерений и позволяет с высокой точностью и стабильностью измерять проводимость на постоянном и переменном токе, вольт-амперные характеристики, магнитосопротивление, эффект Холла в интервале температуры 1,9-305 К и в постоянном магнитном поле с индукцией до $B = 8$ Тл.

Источником постоянного тока и измерителем напряжения и тока служит входящий в комплект системы мультиметр (Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430) фирмы Keithley, позволяющий с высокой точностью измерять сопротивление в диапазоне 100 мкОм-20 ТОм, силу тока – 0,5 фА-100 мА, напряжение 5 мкВ-210 В. Также измерительная стойка укомплектована двухканальным нановольтметром 2182А фирмы Keithley, позволяющим измерять напряжение вплоть до 10 нВ.

Измерительная система HFMS состоит из следующих основных частей:

- Криостат и сверхпроводящий магнит
- Вставка для варьирования температуры / Variable temperature insert (VTI)
- Стойка для электронных устройств
- Система охлаждения
- Программное обеспечение измерительной системы.

Исследуемые образцы имели прямоугольную форму и были ориентированы широкой гранью вдоль плоскости скола (морфология кристаллов позволяет расщеплять кристалл на пластины параллельно плоскости).

Грани пластин для электрических и диэлектрических измерений были тщательно отполированы и очищены. Измерения проводимости проводились на постоянном и переменном токе вдоль (σ_{\parallel} , G_{\parallel}) и поперек (σ_{\perp} , G_{\perp}) плоскости скола, как правило, на более длинных образцах. Измерения диэлектрической проницаемости проводились поперек плоскости скола на более коротких образцах. Ввиду высокоомности образцов, измерения проводимости осуществлялось по двухконтактной схеме. Электрические контакты наносились с помощью ультразвуковой пайки индия. По два индиевых контакта наносилось либо на обе широкие грани (при измерении диэлектрической проницаемости или поперечной проводимости) либо на торцы образцов (при измерении проводимости или адмиттанса вдоль слоев).

Исследование температурных зависимостей проводимости на постоянном токе $\sigma(T)$ и адмиттанса $G(T)$ проводились в интервале температур 2-300 К. При этом использовалась автоматизированная система стабилизации температур на основе температурного контроллера Lakeshore (Model 331), что позволило изменять температуру со скоростью около 0,1-1 К/мин (как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения) либо стабилизировать ее с точностью до 0,005 К. Все электрические измерения проводились с использованием компьютерного управления и сбора информации.

Источником постоянного тока и измерителем постоянного напряжения служил входящий в комплект системы Sub-Femtoamp SourceMeter 6430 фирмы Keithley, позволяющий с высокой точностью определять сопротивление в диапазоне 100 мкОм – 20 ГОм. Измеряя зависимость тока, протекающего через образец, от приложенного к нему напряжения, сечение образца, а также расстояния между контактами, можно найти проводимость образцов по формуле:

$$\sigma = \frac{Id}{US} \quad (2.1)$$

где I – ток, протекающий через образец, d – расстояние между контактами, U – напряжение между контактами, S – площадь поперечного сечения образца.

Измерения действительной и мнимой частей импеданса и диэлектрической проницаемости проводилось в области температур 80-300 К в интервале частот 100 Гц $< f < 30$ МГц с использованием RCL-метров Agilent 4980A RCR и 42841A.

2.2.3 Измерение спектров пропускания

Измерение спектров пропускания осуществлялось с использованием спектрофотометра MC 122 («PROSCAN SPECIAL INSTRUMENTS»).

Оптическая система спектрофотометра выполнена по однолучевой схеме с опорным каналом с использованием двойного монохроматора с плоскими дифракционными решетками. В качестве источников оптического излучения применены дейтериевая и галогенная лампы, в качестве фотоприемника – кремниевые фотодиоды.

Принцип действия спектрофотометра при измерении коэффициента пропускания исследуемого образца основан на измерении на установленной длине волны отношения потока оптического излучения I , прошедшего через исследуемый образец, к потоку оптического излучения I_0 в отсутствии исследуемого образца.

Величина $T = \frac{I}{I_0} \times 100\%$ называется коэффициентом пропускания образца (обычно выражается в %).

В зависимости от изменения пропускания (поглощения или отражения) исследуемого образца на различных длинах волн, изменяется величина потока оптического излучения, прошедшего через образец (отраженного от образца) и падающего на фотоприемник измерительного канала. Ток фотоприемника регистрируется электронной схемой, обрабатывается встроенным компьютером, и результаты измерений выводятся на встроенный дисплей, внешний принтер и внешний ПК.

Спектральный диапазон измерений составляет от 200 до 1100 нм, диапазон измерений коэффициентов пропускания – от 1 до 100 %.

2.2.4 Измерение спектров комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света измерялись с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End (Lotis ТП, Беларусь – Япония). В качестве источников возбуждения используется твердотельный лазер, работающий на длине волны 532 нм. Мощность излучения, падающего на образец, ослабляется до уровня 600 мкВт – 2 мВт для минимизации теплового воздействия на исследуемые объекты. Размер светового пучка на образце составляет порядка 1 мкм. Обратнорассеянный свет диспергируется дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм и детектируется глубоко охлаждаемой ПЗС-матрицей с разрешением не ниже 1 см^{-1} . Поляризаторы в канале детектирования не устанавливались. Время накопления сигнала составляло, как правило, от 0,5 до 1 мин. Спектральная калибровка выполняется автоматически по линиям встроенной газоразрядной лампы и обеспечивает точность не ниже 1 см^{-1} .

2.2.5 Кинетика фотопроводимости

Измерение времени жизни неравновесных носителей заряда проводилось на кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 разной степени легирования.

Для возбуждения неравновесных носителей заряда использовался импульсный лазер с длиной волны 580 нм и длительностью импульса 2,5 нс. Время жизни неравновесных носителей заряда определялось по кинетике спада фотопроводимости бесконтактным способом [102].

3 ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

3.1. Фазовые переходы в кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

Относительная низкоомность легированных кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ позволила обнаружить в них целый ряд низкотемпературных фазовых превращений на основе температурных измерений электрических свойств на постоянном и переменном токе в широкой области температур.

3.1.1. Кристаллы $TlGaSe_2<Fe>$

Легированные железом кристаллы $TlGaSe_2$ оказались наиболее низкоомными, что позволило провести на них измерения электрических свойств в области температур 90 – 300 К [15, 22]. Зависимости электросопротивления на постоянном токе от температуры $R(T)$, измерявшиеся в режиме охлаждения либо нагрева, в кристаллах $TlGaSe_2<Fe>$ представлены на рис. 3.1-3.7. Исследовались образцы, вырезавшиеся из разных участков кристалла и в разных кристаллографических направлениях.

Немонотонный характер приведенных на рисунках кривых позволяет отметить следующие их характерные особенности. Во-первых, на указанных зависимостях одного из образцов (ток пропускался вдоль плоскостей наилучшего скола), см. рис.3.1, зафиксированы особенности в двух температурных областях, которые обычно приписывают фазовым переходам. Одна из особенностей имеет вид осцилляций $R_{||}(T)$ в области температур 100-120 К, а вторая – локального максимума на кривой $R_{||}(T)$ в окрестности 240-250 К (он отмечен стрелкой на рис. 3.1).

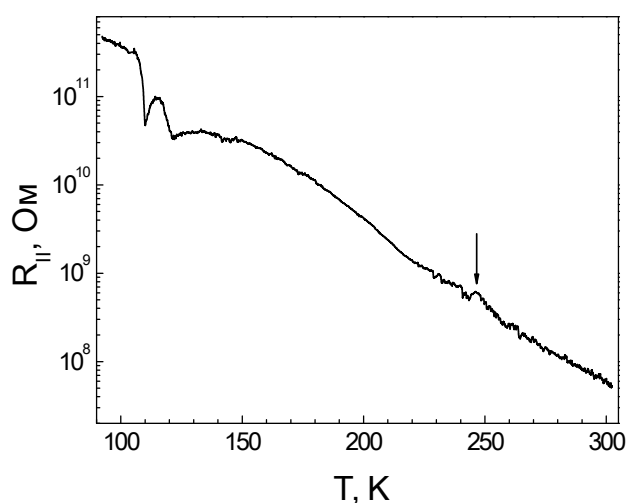


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость электросопротивления $R_{||}$ образца кристалла $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ при измерении в режиме охлаждения. Электрический ток пропусклся вдоль плоскостей наилучшего скола. Стрелкой обозначен высокотемпературный переход СФ-НСФ при T_i .

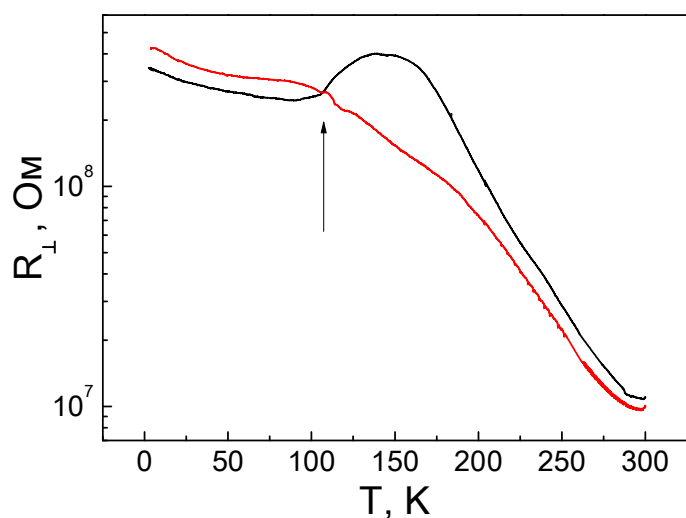


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости электросопротивления R_{\perp} образца кристалла $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ измеренные в режимах охлаждения при пропускании электрического тока разной полярности поперек плоскостей наилучшего скола. Стрелкой обозначен низкотемпературный переход НСФ-СФ при T_c .

При измерениях на вырезанном из этого же кристалла втором образце, но при пропускании тока поперек плоскостей наилучшего скола, также был зафиксирован фазовый переход. На обеих кривых $R_{\perp}(T)$ на рис. 3.2 видна особенность

в виде излома при температуре порядка 105 K (показан стрелкой) с последующим переходом в широкий максимум в области $130\text{-}150\text{ K}$ с ростом температуры при пропускании тока в одном направлении. В первом образце именно в области температур $105\text{-}120\text{ K}$ наблюдались осцилляции на кривой $R_{\parallel}(T)$.

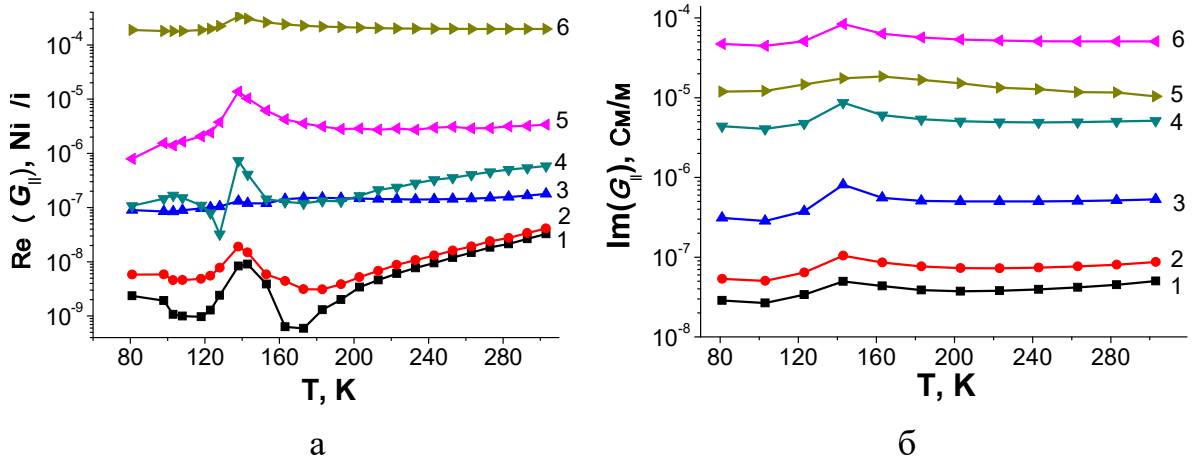


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей адмиттанса G_{\parallel} образца кристалла TiGaSe_2 с $0,3\%$ Fe, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц , 3 - 10 кГц , 4 - 100 кГц 5 - 1 МГц , 6 - 3 МГц . Измерения проводились в режиме нагрева и пропускании электрического тока вдоль плоскостей наилучшего скола.

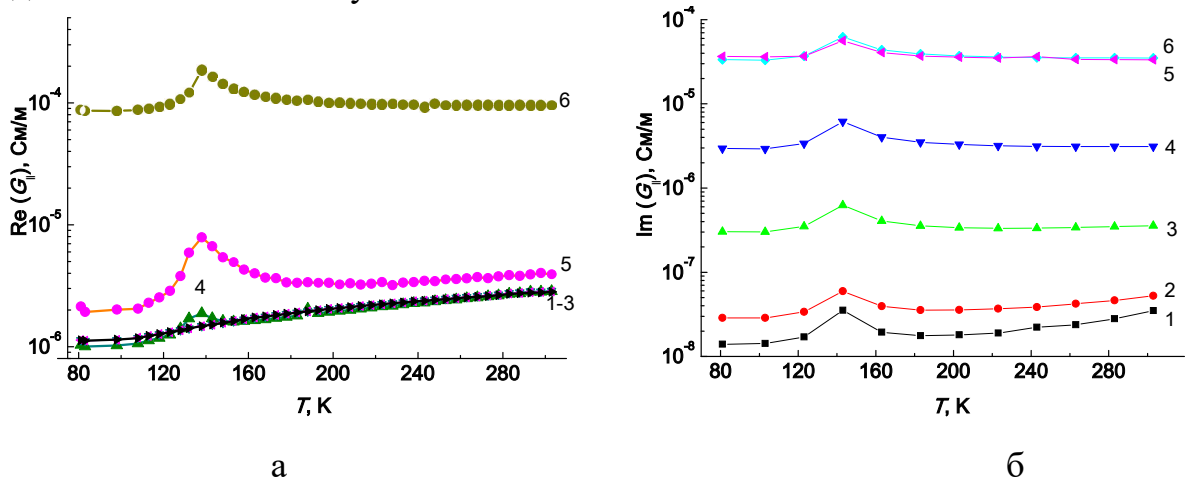


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей адмиттанса G_{\parallel} образца кристалла TiGaSe_2 с $0,1\%$ Tb, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц , 3 - 10 кГц , 4 - 100 кГц 5 - 1 МГц , 6 - 3 МГц . Измерения проводились в режиме нагрева и пропускании электрического тока вдоль плоскостей наилучшего скола.

Исследования температурных зависимостей действительной части адмиттанса подтвердили наличие фазовых переходов, наблюдавшихся при изучении электросопротивления на постоянном токе. Как видно из рис. 3.3, в области температур 120-160 К видна явно выраженная особенность в виде максимума на кривых $\text{Re}\sigma(T)$ и $\text{Im}\sigma(T)$ в интервале температур 100-170 К в широкой области частот. Аналогичные особенности были обнаружены при легировании тербием (рис. 3.4).

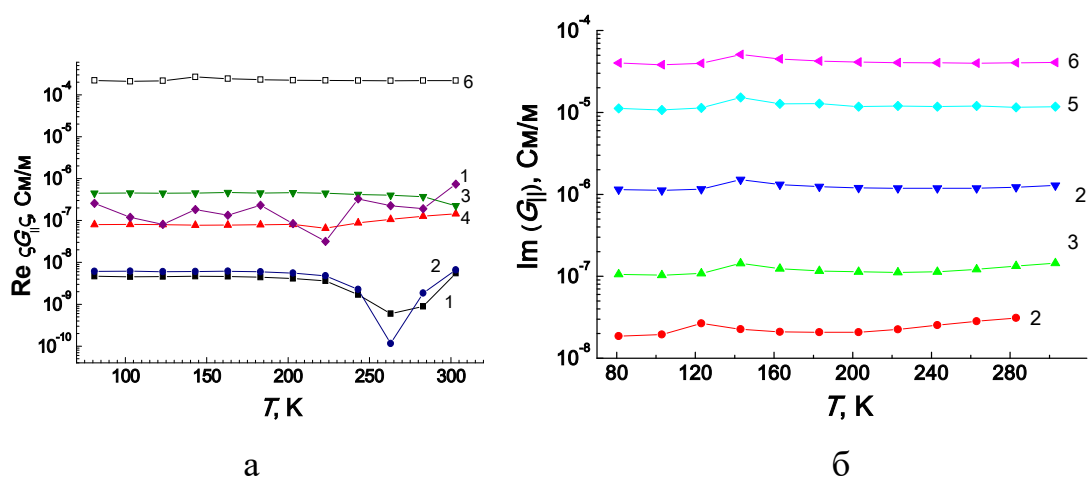


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей адмиттанса образца кристалла TlGaSe_2 с 0,1 % Ag, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц. Измерения проводились в режиме нагрева и пропускании электрического тока вдоль плоскостей наилучшего скола.

Отметим, что в образце $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ зависимость $\text{Re}G_{||}(T)$ сильно зависит от частоты измерения и характеризуется двумя типами особенностей. Особенность 1-го типа для $f < 10$ кГц отражена как максимумом так и минимумом на зависимостях $\text{Re}G_{||}(T)$ (кривые 1 и 2 на рис. 3.3, а), в то время как для более высоких частот мы наблюдали 2-й тип особенностей $\text{Re}G_{||}(T)$ (кривые 5 и 6), которые характеризуются только одним максимумом. Для TlGaSe_2 , легированного $\langle\text{Tb}\rangle$ мы наблюдали только особенность 2-го типа (рис. 3.4, б).

Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}(T)$ для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,3% Fe, представлены на рис. 3.6 в условных единицах.

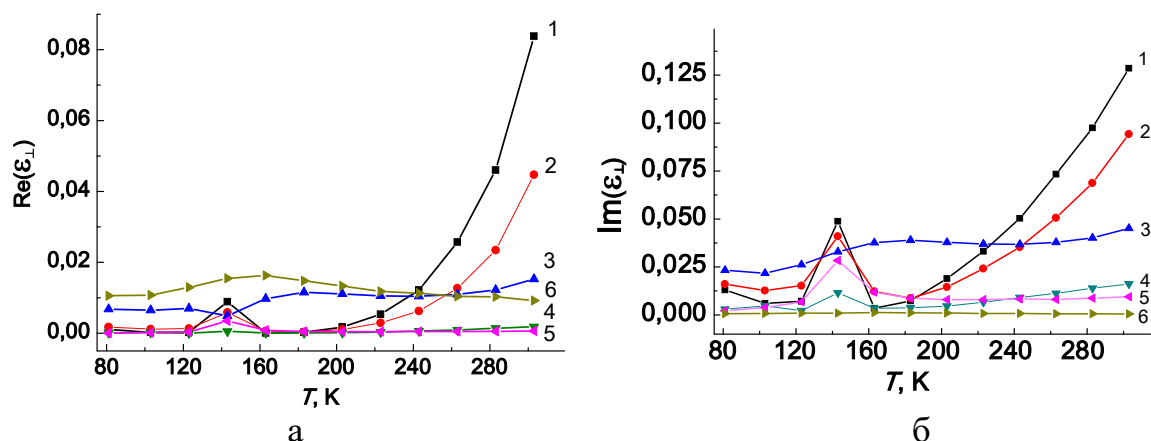


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,3% Fe, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

Необходимо также отметить, что легирование немагнитными примесями (Al, Ag) не привело к таким четко выраженным особенностям в указанном интервале температур. Например, в кристаллах TlGaSe_2 , легированных серебром, признаки низкотемпературного фазового превращения были зафиксированы лишь на температурных зависимостях мнимой части адмиттанса в виде небольшого максимума (рис. 3.5, б). Природа наблюдаемых на рис. 3.5, а) минимумов в диапазоне температур 250 – 280 К, скорее всего, не связана с фазовыми переходами, а обусловлена прыжковым механизмом электропереноса на переменном токе, что будет рассмотрено ниже в разделе 4.

Отметим также, что в образцах легированных бором с концентрациями выше 0,5 ат. % каких либо низкотемпературных аномалий на кривых $R_{\parallel}(T)$, $\text{Re } G_{\parallel}(T)$ и $\text{Im } G_{\parallel}(T)$ вообще не наблюдалось.

Как показали эксперименты, температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\text{Re } \varepsilon_{\perp}(T)$ и $\text{Im } \varepsilon_{\perp}(T)$, измеренные в перпендикулярной ориентации, также показывают низкотемпературные аномалии типа максимума в диапазоне температур 120-160, отмеченных выше на зависимостях $\text{Re } G_{\parallel}(T)$ и $\text{Im } G_{\parallel}(T)$, но при несколько более низких температурах (105 – 120 К). Отметим, что в области частот 10-100 кГц этот максимум на кривых $\text{Re } \varepsilon_{\perp}(T)$ и $\text{Im } \varepsilon_{\perp}(T)$ сдвигается в область более высоких температур и существует в диапазоне 100 - 170 К.

Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}(T)$ для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,1% Tb (б), представлены на рис. 3.7 в условных единицах.

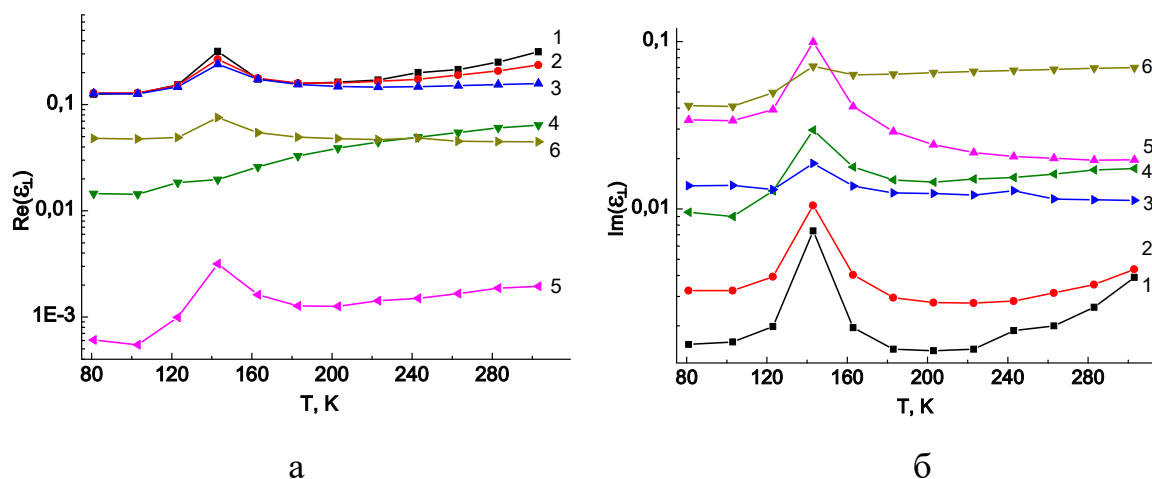


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,1% Tb (б), измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

Сопоставим полученные результаты по аномальному (немонотонному) поведению удельного сопротивления, а также активного и реактивного вкладов в адмиттанс в зависимости от температуры с данными раздела 4.2 литературного обзора. В указанных областях температур в работах [29, 42, 74, 103–110] ранее

наблюдались подобные аномалии на температурных зависимостях, действительной части диэлектрической проницаемости, адмиттанса и темнового тока (при постоянном напряжении). В целом, указанные переходы соответствуют также особенностям коэффициента теплового расширения, спектров пропускания и результатам нейтронных исследований в нелегированных кристаллах TlGaSe_2 отмеченных в работах [42, 103].

В соответствии с данными Табл. 1.3, низкотемпературную особенность на рис. 3.1 – 3.7 можно приписать фазовому переходу СФ-НСФ при $T = T_C$ (см. рис. 1.7 в разделе 1). Тогда при охлаждении из НСФ через температуру Кюри T_C система переходит в соразмерную сегнетоэлектрическую ниже T_C . Высокотемпературные же аномалии зависимостей $R(T)$ можно приписать фазовому переходу НСФ-СФ при $T = T_i$, когда при нагревании выше T_i НСФ переходит в соразмерную нормальную фазу (см. рис. 1.7 в разделе 1).

3.1.2 Кристаллы TlInS_2

Легированные кристаллы серии TlInS_2 оказались более высокоомными [20, 22], что позволило провести на них измерения электросопротивления на постоянном токе лишь в области температур 200 – 300 К. Зависимости $R_{||}(T)$, измерявшиеся в режимах охлаждения и нагрева, в этих кристаллах показаны на рис. 3.8 - 3.10.

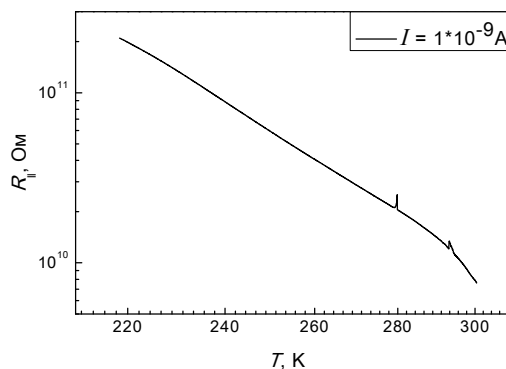


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость сопротивления $R_{||}$ образца $\text{TlInS}_2<3\% \text{ В}>$ в режиме охлаждения

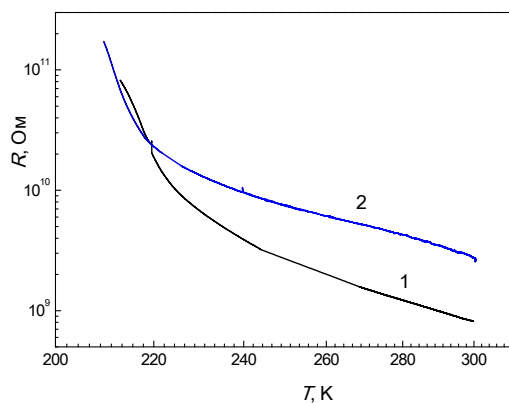


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость сопротивления $R_{||}$ образца $\text{TlInS}_2<0,1\% \text{ Er}>$ в режимах охлаждения

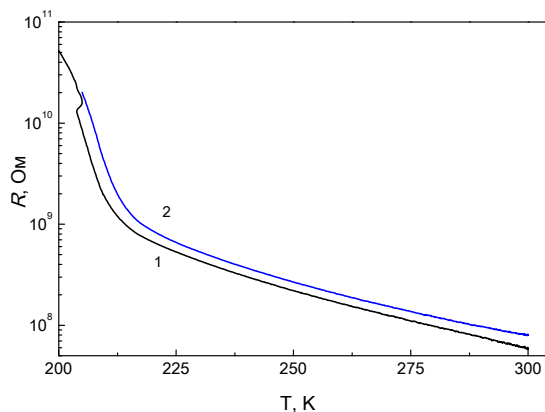


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость сопротивления $R_{||}$ образца $\text{TlInS}_2<\text{Tb}>$ при измерении образца в режимах охлаждения (1) и нагрева (2)

Как видно из рисунков 3.8 - 3.10, кривые не имеют явных особенностей в виде скачков R , указывающих на фазовый переход в диапазоне температур 210-300 К. Однако можно отметить, что в случае легирования этого типа кристаллов эрбием и тербием на кривой $R_{||}(T)$ в аррениусовых координатах имеются два линейных участка с изломом при $T=210$ К, указывающие на изменение энергии активации. В случае легирования бором (рис. 3.8) в измеренном диапазоне температур излома на температурной зависимости $R_{||}(T)$ не наблюдалось.

Фазовый переход со ступенчатой особенностью кривых $R_{||}(T)$ в окрестности 245 К наблюдается в случае легирования этого типа кристаллов эрбием, тербием и бором. В случае легирования эрбием особенность сдвигалась в область температур порядка 210-212 К (рис. 3.9). При легировании тербием эта особенность сдвигается в область еще более низких температур - порядка 206-208 К (рис. 3.10). Заметим, что в литературе аналогичная тенденция наблюдалась при легировании кристаллов $TlInS_2$ лантаном и, в еще большей степени, марганцем и хромом (см. Табл. 1.4) [88, 89].

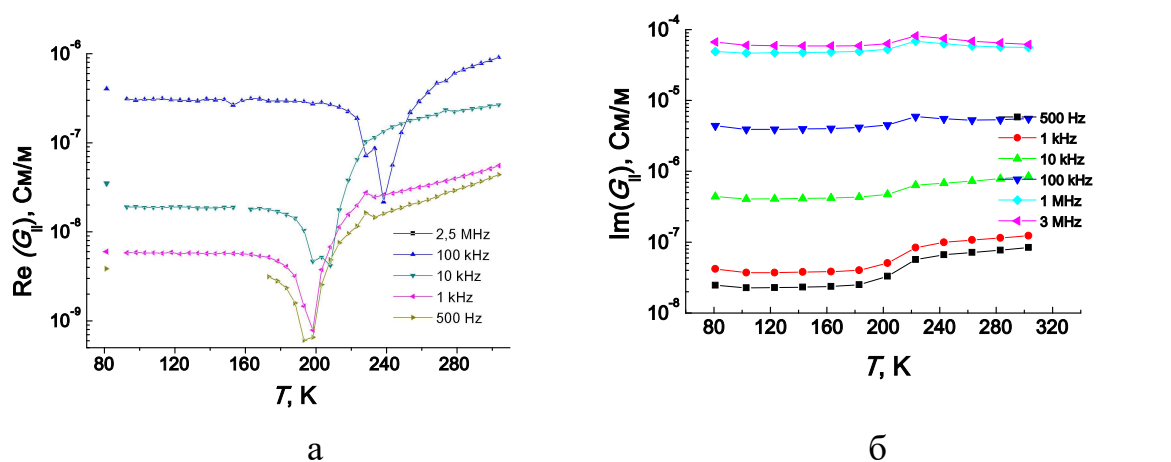


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей адмиттанса $G_{||}$ образца кристалла $TlInS_2$ с 0,1 % Al при измерении в режиме нагрева

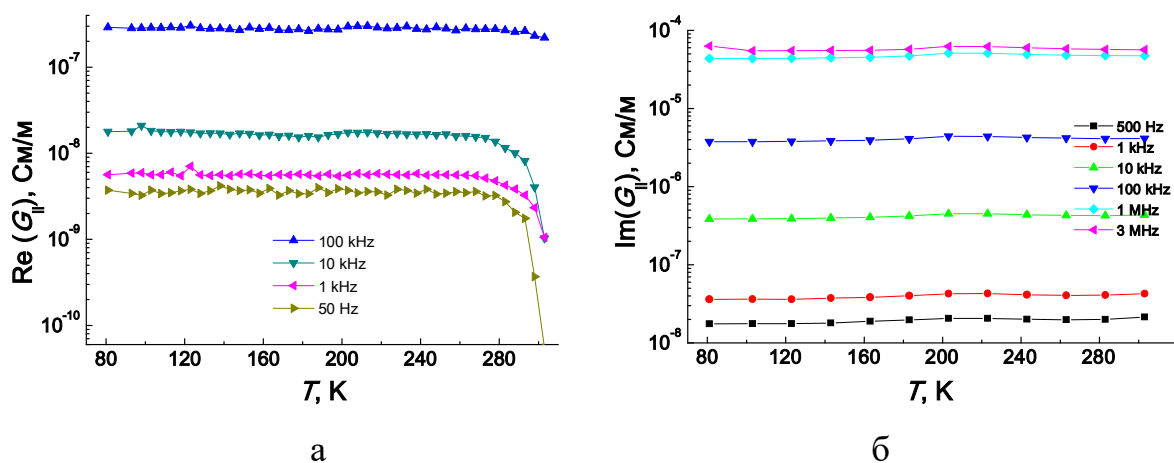


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей адмиттанса $G_{||}$ образца кристалла TlInS_2 с 3 % В при измерении в режиме нагрева

Результаты адмиттанс-спектроскопии для этих же кристаллов не показали особенностей на кривых $\text{Re } G_{||}(T)$ и $\text{Im } G_{||}(T)$ в исследованной области температур аналогичных тем, что наблюдаются на кривых $R(T)$ и описаны выше (см. пример для кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Al}\rangle$, представленный на рис. 3.11). Как отмечалось выше, природа наблюдаемых на рис. 3.11, а) минимумов в диапазоне температур 200 – 300 К обусловлена прыжковым механизмом электропереноса на переменном токе и будет изучена в разделе 4. В то же время, температурная зависимость $\text{Im}G(T)$ при высоких частотах на рис. 3.11, б) указывает на наличие особенности (в виде максимума) в окрестности температуры 220 К, которая попадает в диапазон температур 200-250 К, в котором наблюдались аномалии на кривых $R(T)$ на рис. 3.8 – 3.10 выше. Заметим, что сильное легирование бором (до 3 %) приводит к исчезновению этой аномалии, что может свидетельствовать о подавлении фазового превращения при сильном легировании (см. рис. 3.12).

В целом, совместный анализ температурных зависимостей проводимости кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 на постоянном и переменном токе разного легирования указывает на то, что у обеих серий образцов наблюдается высокотемпературный ФП (в диапазоне 220 – 245 К). В обоих случаях эти аномалии можно связать с ФП СФ-НСФ около температуры T_i . В то же время, как видно из сравнения Табл. 1.3 и 1.4, низкотемпературные ФП в кристаллах TlGaSe_2 либо не наблюдались либо ширина температурного интервала существования несоизмеримой фазы сильно уменьшалась, что приводило к сближению критических температур T_i и T_C . На это, в частности, указывается в работе [90], где в кристаллах TlInS_2 наблюдался один ФП из нанодоменного релаксорного состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние.

Выводы к разделу 3

1. В кристаллах TlGaSe_2 легированных железом (0,1-0,2 %), тербием (0,1 %), серебром (0,1-0,2 %), бором (< 1 %) при охлаждении кристаллов в области низких температур 105-120 К наблюдаются особенности (осцилляции $R_{||}(T)$ либо максимум $R_{\perp}(T)$, $\text{Re}G_{||}(T)$ и $\text{Im}G_{||}(T)$) температурных зависимостей электросопротивления и импеданса, что можно приписать наличию структурного ФП НСФ-СФ при температуре T_C .

2. В кристаллах TlGaSe_2 легированных железом (0,1-0,2 %), при охлаждении кристаллов в области температур 240-250 К наблюдается особенность в виде максимума на температурных зависимостях электросопротивления $R_{||}(T)$, что можно приписать наличию структурного ФП СФ-НСФ при температуре T_i .

3. В кристаллах TlInS_2 легированных эрбием и тербием при нагреве кристаллов в области температур 220-245 К особенности на кривой $R_{||}(T)$ не наблюдаются, однако в аррениусовых координатах имеется излом при $T = 210$ К, указывающий на изменение энергии активации.

4. В кристаллах TlInS_2 легированных алюминием при нагреве на температурных зависимостях импеданса $\text{Im}G_{||}(T)$ в области температур 240-250 К имеется максимум, что можно приписать наличию структурного ФП НСФ-СФ при T_C .

5. Легирование кристаллов TlInS_2 примесями бора с концентрациями 3 % подавляет оба структурных фазовых перехода СФ-НСФ.

6. У легированных образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 положение высоко-температурного ФП СФ-НСФ фазы на шкале температур (ступенька на кривых $R(T)$ в диапазоне 220 – 245 К) зависит от режима измерения: при охлаждении образцов T_i лежит ниже, а при нагреве - выше.

4 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ TlGaSe_2 И TlInS_2

Экспериментально исследовались кристаллы TlGaSe_2 и TlInS_2 , легированные Fe, Ag, В, Tb, Er и Al [15, 20, 22, 23]. Исследуемые образцы имели прямоугольную форму и были ориентированы широкой гранью вдоль плоскости скола (морфология кристаллов позволяет расщеплять кристалл на пластины параллельно плоскости).

На указанных образцах проводились измерения проводимости на постоянном и переменном токе (вдоль (σ_{\parallel} , G_{\parallel}) и поперек (σ_{\perp} , G_{\perp}) плоскости скола), а также диэлектрической проницаемости (поперек плоскости скола). Ввиду высокоомности образцов, измерения проводимости осуществлялось по двухконтактной схеме. Схема расположения контактов описана в разделе 2.

Легирование кристаллов примесями привело к снижению их удельного сопротивления по сравнению с нелегированными, что позволило исследовать температурные зависимости проводимости (сопротивления) на постоянном токе при температурах существенно ниже 300 К (иногда вплоть до 10 К) [40, 111–113]. Это позволило получить дополнительную информацию о механизмах переноса носителей заряда в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 при низких температурах.

4.1 Температурные зависимости проводимости на постоянном токе

Из температурных зависимостей продольной проводимости σ_{\parallel} установлено наличие ряда энергетических уровней, ответственных за проводимость в определенном интервале температур. Кроме того, проведены исследования эф-

фекта Холла, который позволил определить тип проводимости (p -тип), подвижность дырок ($\sim 170 \text{ см}^2/\text{В с}$) и их концентрацию в изученном интервале температур ($10^{11} - 10^{14}$) см^{-3} для образцов с различными примесями.

4.1.1. Кристаллы $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$

Как уже отмечалось, кристаллы TlGaSe_2 , легированные железом, оказались наиболее низкоомными, что позволило провести на них детальные измерения электросопротивления на постоянном токе в области температур от комнатной до 90 К. Измерения велись на образцах, вырезавшихся из разных областей кристалла. Электрические контакты наносились либо на широкую грань (при измерении σ_{\perp} и G_{\perp}), либо на торцы образца (при измерении σ_{\parallel} и G_{\parallel}). В последнем случае измерительный ток протекал вдоль плоскостей наилучшего скола. Зависимости $R(T)$ в аррениусовой системе координат, измерявшиеся в режиме охлаждения либо нагрева, в кристаллах $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ представлены на рис. 4.1-4.3.

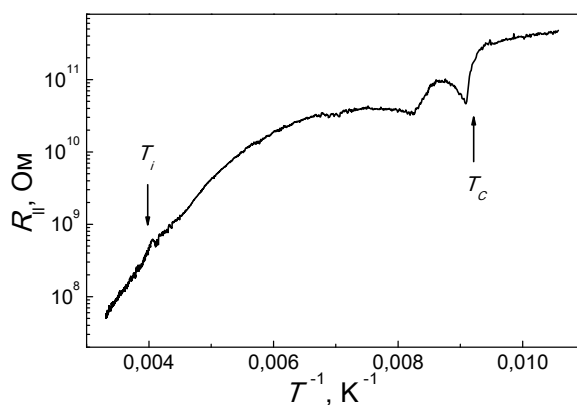


Рисунок 4.1 – Температурная зависимость электросопротивления R_{\parallel} образца кристалла TlGaSe_2 с 0,1 % Fe в аррениусовой системе координат. Электрические контакты находились на широкой грани образца, ток протекал параллельно плоскости скола. Измерение велось в режиме охлаждения

Построение изображенной на рис. 4.1 зависимости $\text{Lg}(R_{\parallel}) = f(1/T)$ выше критической температуры T_i (а) и ниже критической температуры T_c (б) ФП СФ-НСФ (они обозначены стрелками) позволило выделить два линейных участка,

показанных на рис. 4.2 с разными наклонами, это, в свою очередь, позволило выделить две энергии активации составивших 250 мэВ в диапазоне 250-300 К и 40 мэВ при более низких температурах (90-105 К), см. Таблицу 4.1. Снижение энергии активации проводимости при уменьшении температуры может свидетельствовать, например, об изменении кристаллической структуры ниже температуры T_C ФП СФ-НСФ. Как показано в работе [42] методами рентгено- и нейтронографии, при несобственном сегнетоэлектрическом ФП несоразмерная фаза ниже T_C имеет учетверенный параметр решетки перпендикулярно слоям наилучшего скола. С другой стороны, в работе [88] было установлено, что при введении примеси (серебра) в кристалл TlGaSe_2 он становится релаксорным сегнетоэлектриком как по направлению оси С, так и перпендикулярно ей. С другой стороны, при охлаждении возможно возникновение политипа $C\text{-TlGaSe}_2$ за счет ФП второго рода из исходной фазы в несоразмерную (собственный ФП) либо политипа $2C\text{-TlGaSe}_2$ вследствие спонтанной поляризации при понижении температуры [42]. В пользу такого предположения, в частности, говорит изменение температуры фазового перехода T_C при изменении режима измерения (от охлаждения к нагреву). Как известно, повторение цикла охлаждения нагрев способствует формированию политипов и изменению их объемных соотношений с увеличением числа циклов охлаждения-нагрев. выше T_i и ниже T_C для образца кристалла TlGaSe_2 с 0,1 % Fe при измерении в режиме охлаждения

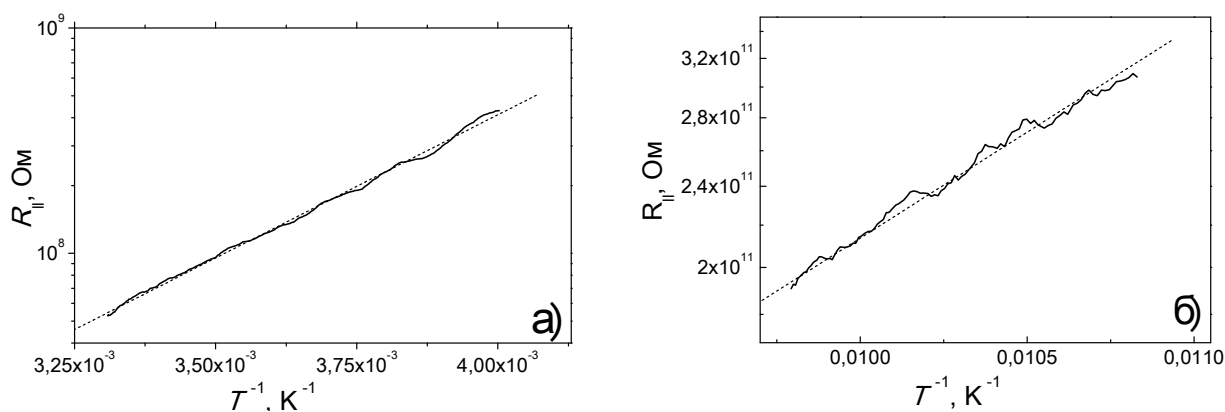


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости электросопротивления $\text{Lg}(R_{\parallel}) = f(1/T)$

Нельзя также исключить изменение механизма электропереноса, например, переход к прыжковой проводимости ниже T_C .

4.1.2. Кристаллы TlInS_2

Как отмечалось ранее, легированные кристаллы TlInS_2 оказались более высокоомными по сравнению с кристаллами TlGaSe_2 , что позволило провести на них измерения электросопротивления на постоянном токе лишь при температурах выше 200 К. Зависимости электросопротивления от температуры $R(T)$ в аррениусовых координатах, измерявшиеся в этих кристаллах в режимах охлаждения и нагрева, позволили выделить линейные участки в некоторых областях температур, примеры которых показаны на рис. 4.3 - 4.5. Анализ температурных зависимостей $R_{\parallel}(T)$ в кристаллах TlInS_2 с различными легирующими примесями указывает на то, что энергия активации проводимости ΔE при температурах выше 250 К понижается в ряду легирующих примесей В – Tb – Er с 210 мэВ у бора до 140 мэВ у эрбия (см. Табл. 4.1). Отметим также независимость величины ΔE от режима измерения, несмотря на то, что величина температуры фазового перехода T_i при разных режимах измерения различается.

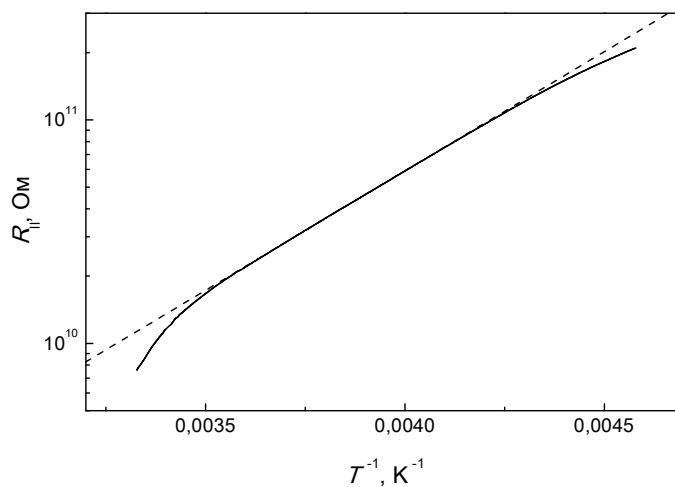


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость сопротивления $R_{||}(T)$ в аррениусовой системе координат образца $TlInS_2$ с 3 % В, измеренная в режиме охлаждения

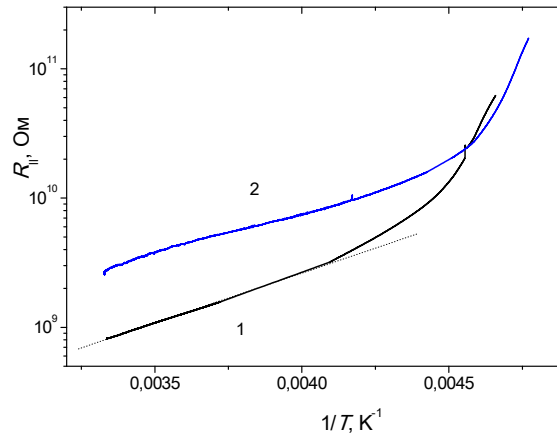


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость сопротивления образца $TlInS_2<Er>$ в аррениусовых координатах при измерении образца в режимах охлаждения (1) и нагрева (2)

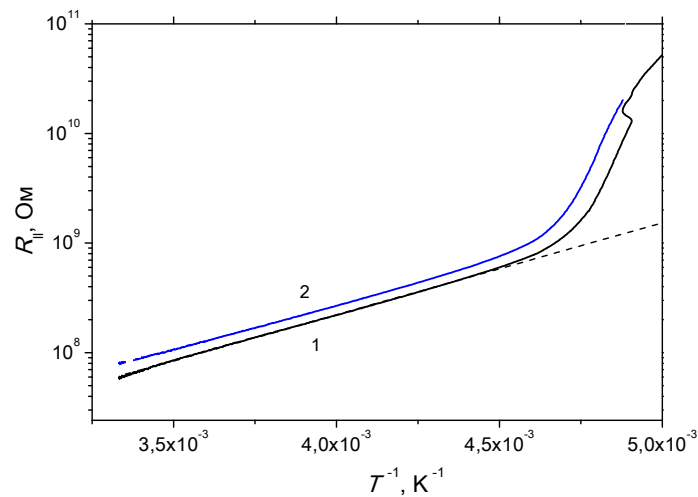


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость сопротивления образца $TlInS_2<Tb>$ в аррениусовых координатах при измерении образца в режимах охлаждения (1) и нагрева (2)

4.2 Релаксационные процессы на постоянном токе

В данном разделе приведены результаты исследования релаксации темного тока и вольт-амперных характеристик образца кристалла $TlGaSe_2<Fe>$. На рис. 4.6 и 4.7 представлен процесс релаксации напряжения, подаваемого на образец при высокой (300 К) и низкой (2 К) температурах.

На рис. 4.6, а) показано изменение во времени t темнового тока через образец при ступенчатой подаче на него напряжения U (горизонтальная прямая). Как видно из кривой $I(t)$ на рис. 4.6, б), область роста тока при ступенчатой подаче на образец напряжения достигает некоторого максимального значения (ниже номинального значения $U = 1$ В) и начинает убывать по закону $I(t) \sim \lg t$, см. рис. 4.6, б).

На рис. 4.7 представлена зависимость процесса релаксации темнового тока того же образца, но при температуре 2 К. Как видно из рис. 4.7, а), смена знака приложенного к образцу напряжения не меняет характера релаксации: она следует степенному закону во времени, см. рис. 4.7, б).

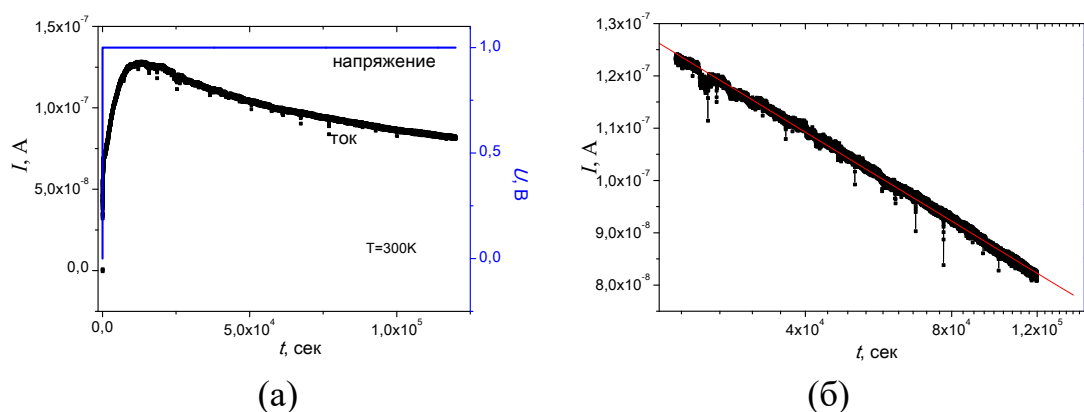


Рисунок 4.6 – Зависимость протекающего через образец $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ темнового тока от времени при включении подаваемого на образец напряжения $U = 1$ В в прямых (а) и полулогарифмических (б) координатах. Температура измерения 300 К.

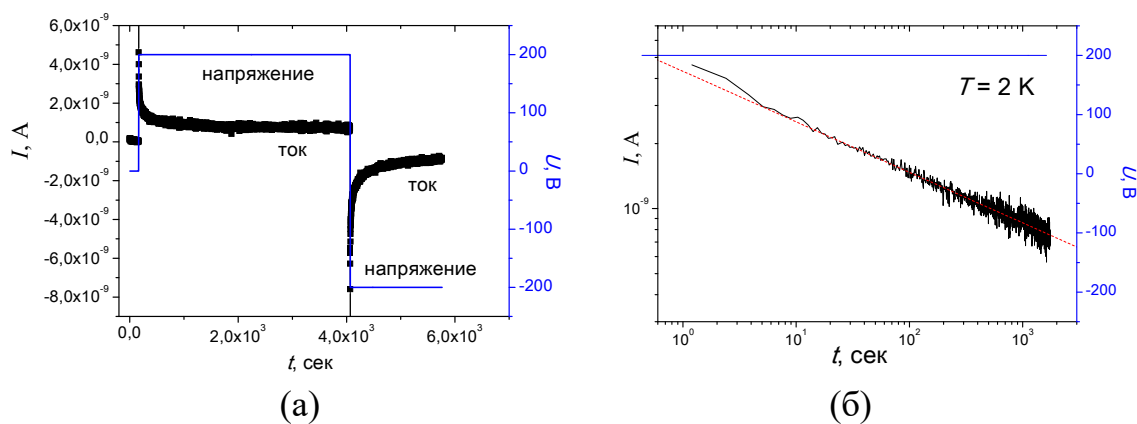


Рисунок 4.7 – Зависимость протекающего через образец $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ темнового тока от времени при включении подаваемого на образец напряжения $U = 200 \text{ В}$ для прямой (1) и обратной (2) полярности в прямых (а) и полулогарифмических (б) координатах. Температура измерения 2 К .

Наличие медленного нарастания темнового тока можно связать с медленными поляризационными процессами, тогда как последующая его релаксация может быть обусловлена наличием в образце глубоких ловушек для электронов, которые заполняются при приложении напряжения смещения к образцу, а затем постепенно опустошаются во времени после выключения напряжения. При этом логарифмический закон релаксации возможен в случае, если эти ловушки создают внутри кристалла систему барьеров для движения электронов с разбросом порогов их переключения в проводящее состояние [53], что и ведет к зависимости концентрации возбужденных электрическим полем носителей заряда от времени. Степенной же закон релаксации, наблюдавшийся при низкой температуре, обычно приписывают дисперсионному характеру транспорта носителей в сильно неоднородных или неупорядоченных средах [31] вследствие изменения их подвижности во времени.

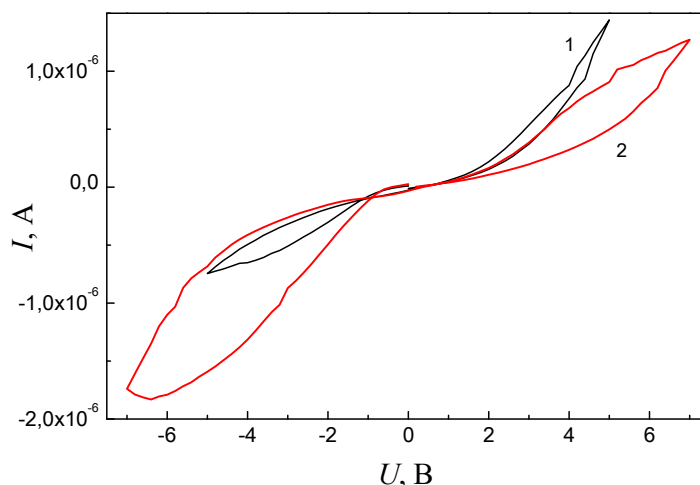


Рисунок 4.8 – ВАХ образца $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ для первой (1) и второй (2) развертки напряжения на образце. Температура измерения 300 К .

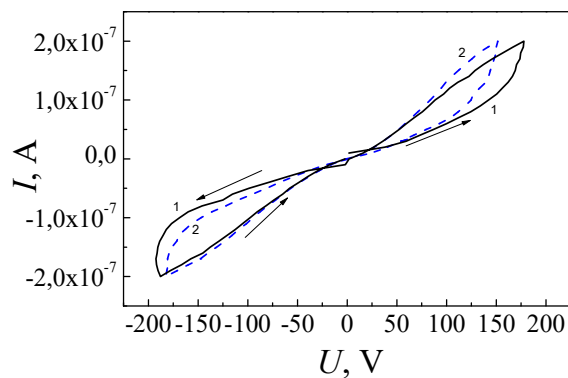


Рисунок 4.9 – ВАХ образца $\text{TlGaS}_2\langle\text{B}\rangle$ для первой (1) и второй (2) развертки напряжения на образце. Температура измерения 300 К

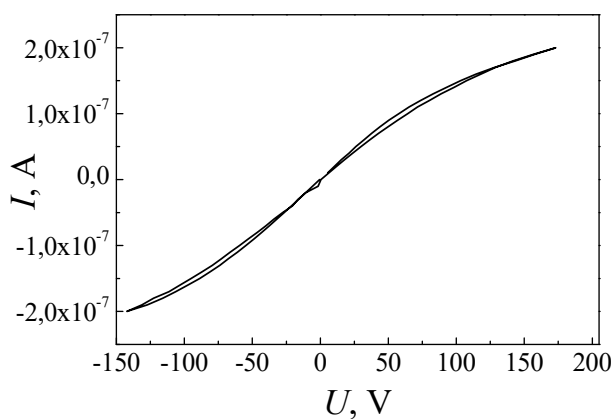


Рисунок 4.10 – ВАХ образца $\text{TlGaS}_2\langle\text{Er}\rangle$. Температура измерения 300 К

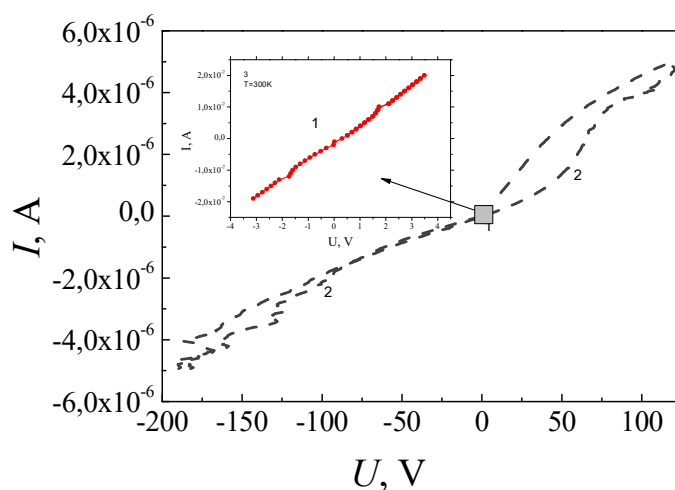


Рисунок 4.11 – ВАХ образца $\text{TlGaS}_2\langle\text{Tb}\rangle$ для первой (1) и второй (2) развертки напряжения на образце. Температура измерения 300 К.

Релаксация темнового тока приводила к гистерезису измеряемых на этом образце вольт-амперных характеристик (ВАХ) практически во всех легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 , см. рис. 4.8 – 4.11. Как можно заметить из рис. 4.11, лишь при малых значениях напряжений ($U < 1 \text{ В}$) ВАХ имеют линейный участок, на котором не наблюдается гистерезис. При более высоких напряжениях релаксационные процессы приводят к гистерезису ВАХ и эффекту запоминания предыдущего измерения. Наименьший гистерезис наблюдался у кристаллов $\text{TlInS}_2\langle\text{Er}\rangle$, см рис. 4.10.

4.3. Температурно-частотные зависимости адмиттанса и диэлектрической проницаемости в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2

4.3.1. Адмиттанс $G_{||}(f)$ при комнатной температуре

Для уточнения механизмов переноса носителей заряда в исследуемых кристаллах при легировании различными примесями были изучены частотные зависимости действительной части проводимости на переменном токе $\text{Re}G_{||}(f)$ при комнатной температуре. Из рис. 4.12 и 4.13 видно, что проводимость возрастает с увеличением частоты, что является нормальной тенденцией в сегнетоэлектрических материалах [22]. Представление зависимости $\text{Re}G_{||}(f)$ в двойном логарифмическом масштабе на рис. 4.12 и 4.13 показывают, что для большинства образцов при низкой и самой высокой частоте зависимость $\text{Re}G_{||}(f)$ характеризуется степенными законами

$$G(f) \sim f^\alpha \quad (4.1)$$

с линейными участками в двойном логарифмическом масштабе у ряда образцов в области высоких частот (см. кривые 2, 3, 5, 6 на рис. 4.12 и 4.13). Зависимость

(4.1) типа закона Мотта характерна для прыжкового механизма переноса носителей заряда на переменном токе [40]. Более детально этот вопрос будет исследован ниже.

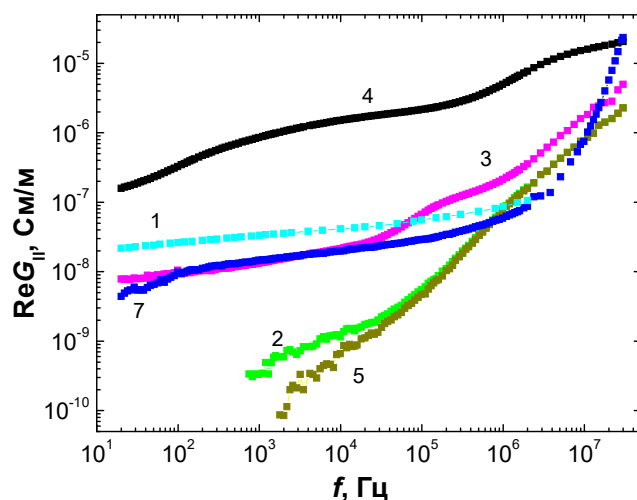


Рис. 4.12. Частотные зависимости действительной части проводимости на переменном токе $\text{Re}G_{||}(f)$ при температуре 300 К в кристаллах TlGaSe_2 Fe (1), В (2), Al (3), Ag (4), Tb (5) и Nd (7).

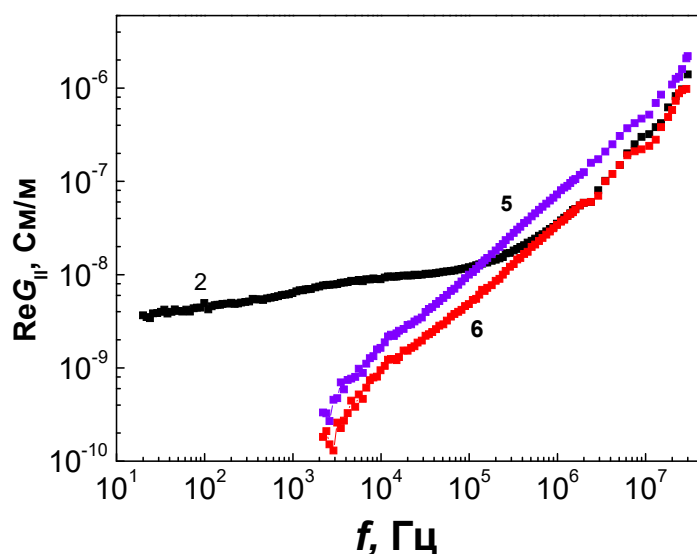


Рис. 4.13. Частотные зависимости действительной части проводимости на переменном токе $\text{Re}G_{||}(f)$ при температуре 300 К в кристаллах TlInS_2 , легированных В (2), Tb (5) и Er (6).

4.3.2. Адмиттанс $G_{||}(f)$ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{||}(f)$ в области температуры 80 – 300 К

Как указано выше, легирование кристаллов привело к снижению их удельного сопротивления по сравнению с нелегированными [40, 111–113], что позволило исследовать адмиттанс в широкой области температур ниже комнатной для случая протекания тока вдоль (G_{\parallel}) и поперек (G_{\perp}) плоскости наилучшего скола кристаллов. Для того чтобы получить дополнительную информацию о преобладании механизмов переноса и фазовых превращениях в легированных кристаллах TlGaSe_2 , были измерены частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости в вышеупомянутой области температур. Примеры температурных зависимостей реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и проводимости G_{\parallel} для образцов, легированных $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ и кристаллах $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Tb}\rangle$ представлены ранее на рис. 3.27 – 3.30. Сопоставим их с температурными зависимостями диэлектрической проницаемости.

Как видно из рис. 4.14 - 4.17, зависимости $\text{Re}\epsilon_{\perp}(T)$ и $\text{Im}\epsilon_{\perp}(T)$, измеренные в перпендикулярной ориентации, также показывают немонотонный низкотемпературный ход, хотя измерение этих кривых на частоте $f \sim 10$ кГц дает несколько другие особенности в диапазоне температур 100 - 170 К [15].

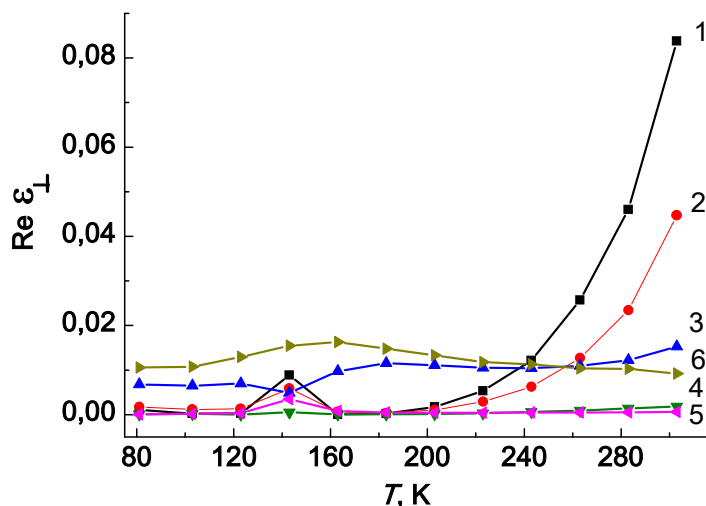


Рис. 4.14. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Re}\epsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,3% Fe, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

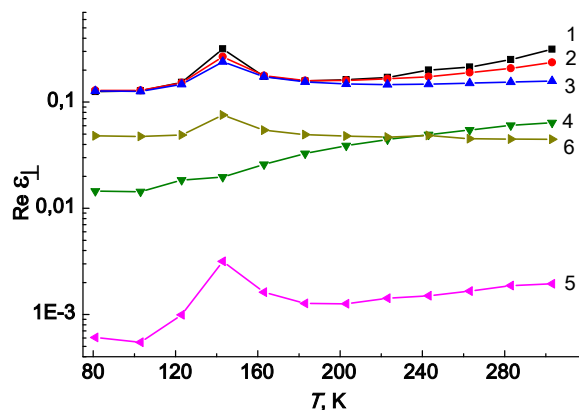


Рис. 4.15. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Re } \epsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 , легированных 0,1% Tb, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

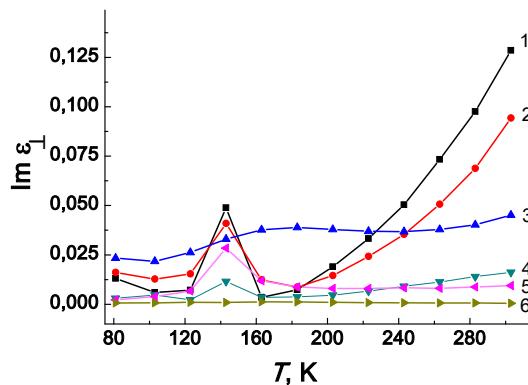


Рис. 4.16. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im } \epsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 легированных 0,3% Fe, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

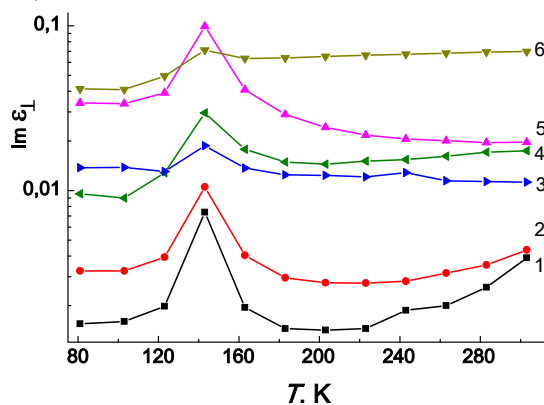


Рис. 4.17. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im } \epsilon_{\perp}(T)$ в условных единицах для кристаллов TlGaSe_2 легированных

0,1% Tb, измеренные на разных частотах: 1 - $f = 500$ Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 10 кГц, 4 - 100 кГц, 5 - 1 МГц, 6 - 3 МГц.

Анализ наблюдаемых температурных и частотных зависимостей как для проводимости, так и для диэлектрической проницаемости показывает, что область температур, где наблюдается максимум $\text{Re}G(T)$, занимает очень широкий диапазон $\sim (100 - 170)$ К, хотя сам максимум для всех кривых находится практически при одной и той же температуре $\sim 140 \pm 1$ К. Анализ подобных аномальных зависимостей адмиттанса с точки зрения возможных фазовых переходов был дан выше в разделе 4.1. Анализ механизмов электропереноса в этих образцах будет проведен ниже.

4.3.3. Адмиттанс $G_{\perp}(f)$ в области температур 80 – 300 К

Для получения более детальной информации о механизмах переноса в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 были дополнительно измерены частотные зависимости адмиттанса в области температур 80 – 300 К для ориентации тока перпендикулярно плоскости скола образцов [20]. Примеры этих зависимостей для действительной части адмиттанса G_{\perp} и угла сдвига фаз θ_{\perp} между током и напряжением кристаллов представлены на рис. 4.18-4.21.

Приведенные на рисунках 4.18 и 4.19 частотные зависимости действительной части адмиттанса, измеренные при пропускании электрического тока перпендикулярно плоскостям скола, указывают на следующие общие особенности их поведения, характерные для легированных кристаллов обеих серий.

Первая особенность состоит в сигмоидной форме кривых $\text{Re}G_{\perp}(f)$ в области частот ниже 1 МГц для обеих типов кристаллов, так что в области низких (менее 500 Гц) и высоких (выше 100 кГц) частот многие кривые выходят на постоянные значения («полочки»).

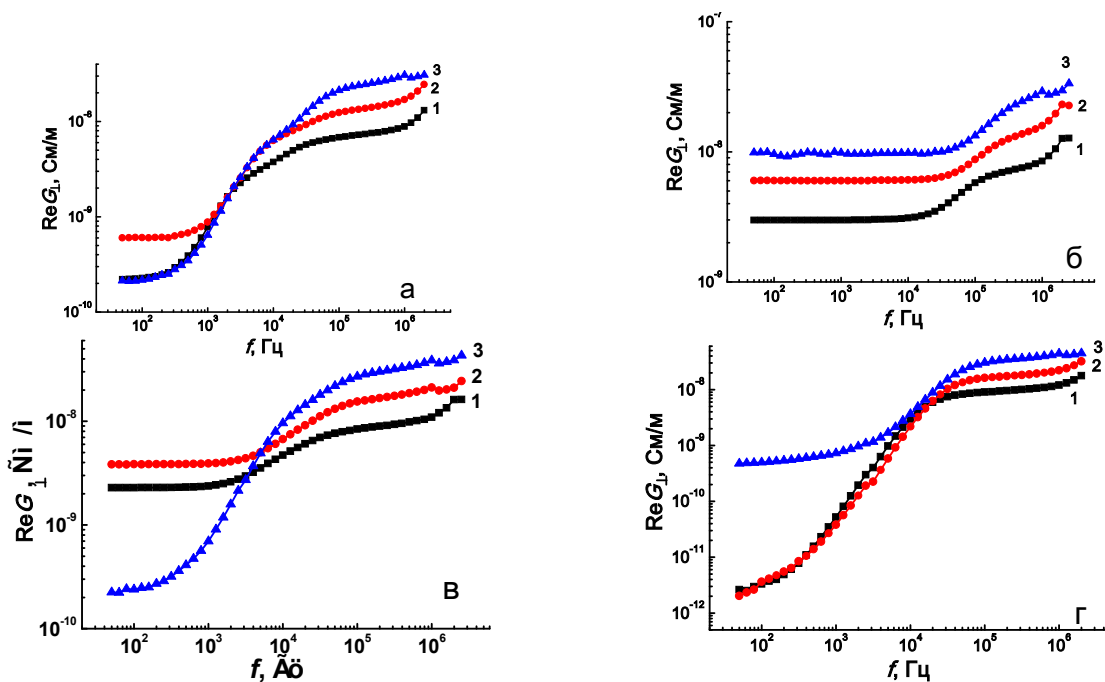


Рис. 4.18. Частотные зависимости действительной части адмиттанса $\text{Re}G_{\perp}(f)$ для кристаллов TlGaSe_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б), 0,1 %Al (в) и 0,1 %Ag (г), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

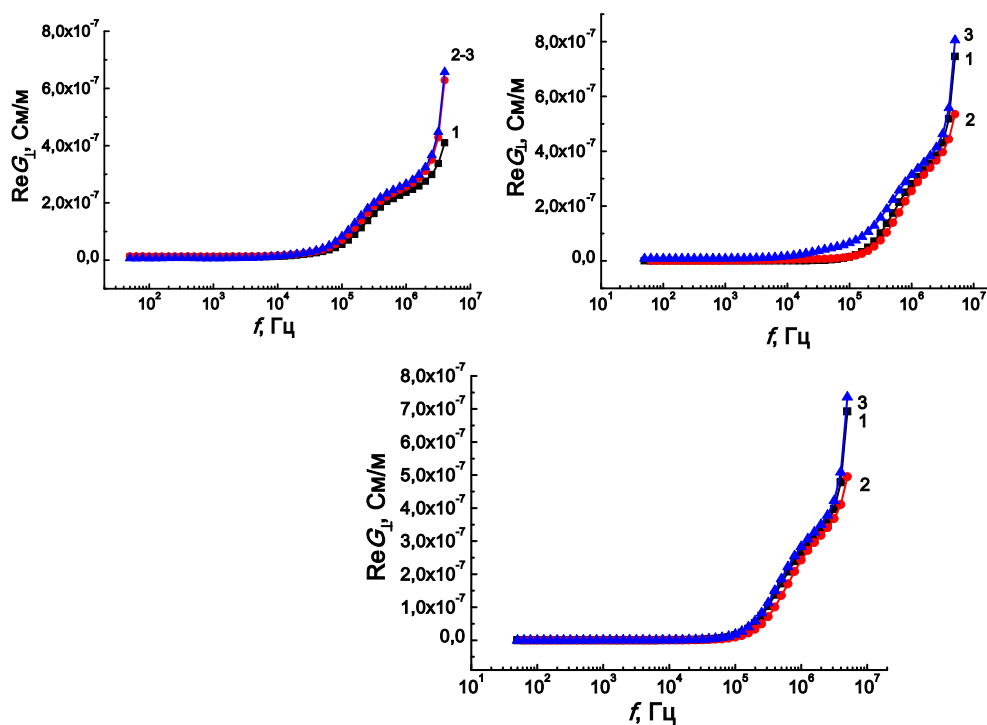


Рис. 4.19. Частотные зависимости действительной части адмиттанса $\text{Re}G_{\perp}(f)$ для кристаллов TlInS_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б) и 0,1 %Al (в), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

Вторая особенность состоит в том, что для большинства образцов при промежуточных частотах зависимость $\text{Re}G_{\perp}(f)$ характеризуется степенными законами типа (4.1), где показатель степени α либо равен 0,8 для известной модели Мотта [40], либо сам зависит от частоты (см. ниже). Эти две особенности поведения кривых $\text{Re}G_{\perp}(f)$, согласно работам [115], указывают на прыжковый характер переноса носителей заряда в исследованной области температур и частот. Заметим, что при комнатных температурах подобный характер кривых $\text{Re}G_{\parallel}(f)$ на рис. 4.12 и 4.13 наблюдался лишь для кристаллов TlGaSe_2 легированных алюминием и серебром.

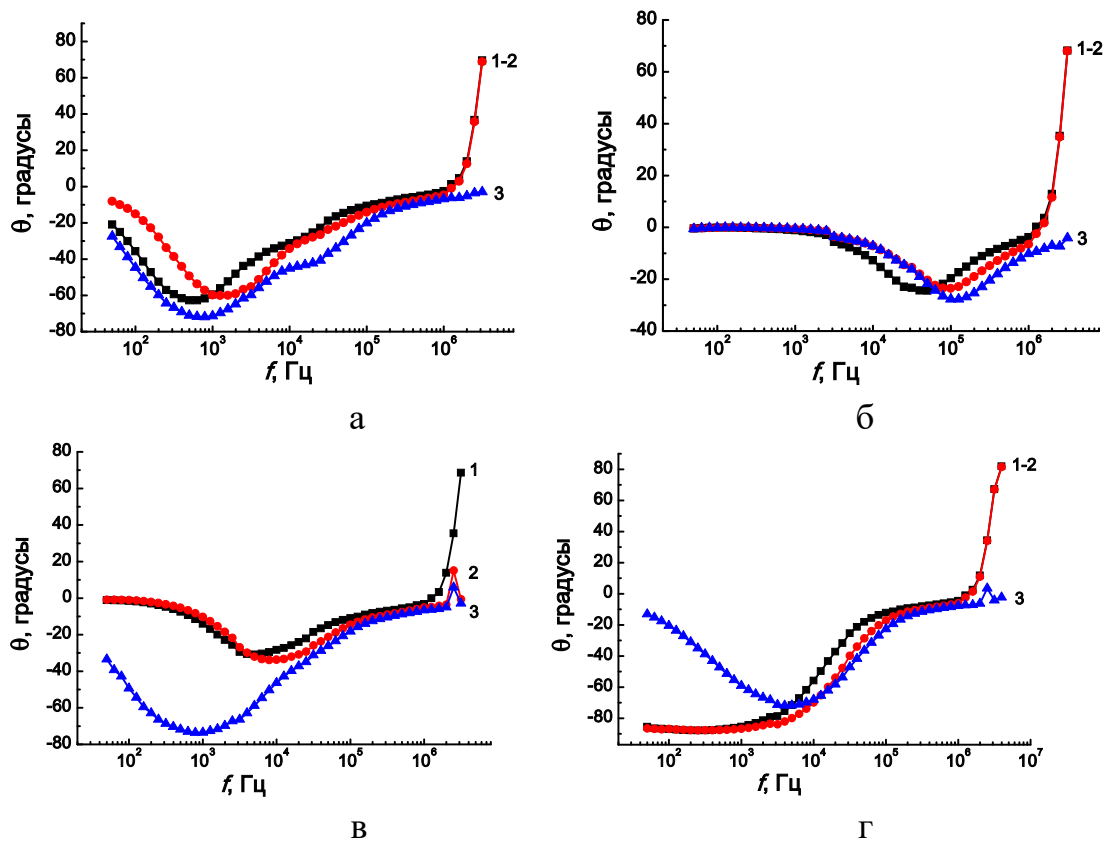


Рис. 4.20. Частотные зависимости угла сдвига фаз между током и напряжением $\theta_{\perp}(f)$ для кристаллов TlGaSe_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б), 0,1 %Al (в) и 0,1 %Ag (г), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

Третья особенность в поведении проводимости на переменном токе состоит в том, что в области температур 80 – 300 К угол фазового сдвига между

током и напряжением в области частот ниже 1 МГц при использованной геометрии измерения всегда отрицателен и достигает значений $-60^\circ < \theta_{\perp} < -90^\circ$. В то же время, в диапазоне частот 1-10 МГц образцы переходят в область положительных значений θ_{\perp} , достигая значений до $+60^\circ \div +80^\circ$ (см. рис. 4.20 и 4.21). Последнее указывает на наблюдение так называемого эффекта «отрицательной емкости», т.е. преобладание индуктивной составляющей в реактивной части адмиттанса [115].

Это является дополнительным указанием на справедливость предположения о реализации в изученных образцах прыжковой проводимости через механизм, описанный в работах [114, 115].

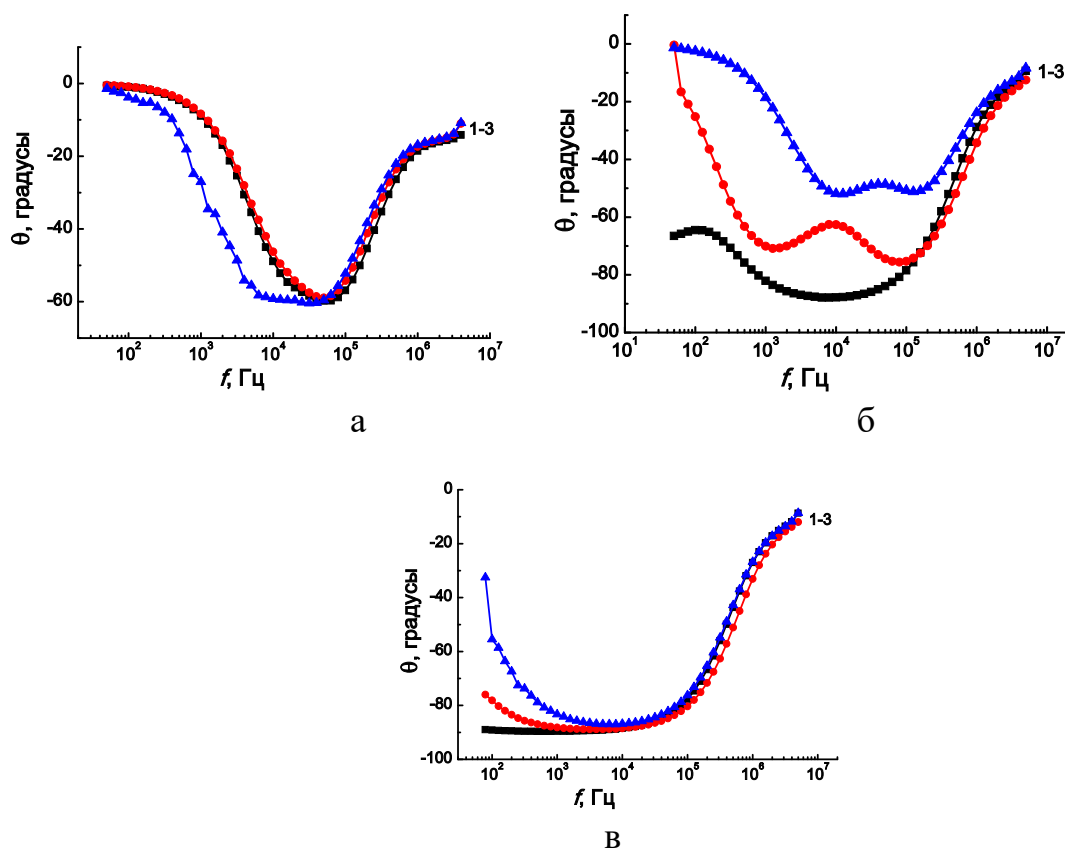


Рис. 4.21. Частотные зависимости угла сдвига фаз между током и напряжением $\theta_{\perp}(f)$ для кристаллов TlInS_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б) и 0,1 %Al (в), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

Отметим, что согласно модели [115, 116] в промежуточном диапазоне частот, где зависимость $\text{Re}G_{\perp}(f)$ имеет вид сигмоиды, значения показателя α в соотношении (4.1) не равна 0,8, как в модели Мотта [15], а зависит от частоты, изменяясь в диапазоне $0 < \alpha < 2$ (см. рис. 4.22 и 4.23). Как видно из Табл. 4.2 ниже, в изученных образцах по оценкам наклонов линеаризованных частей зависимостей $\text{Re}G_{\perp}(f)$ типа (4.1) при комнатных температурах значения α изменяются от 0,11 до 1,04, т.е. существенно отличаются от того, что дает закон Мотта [15].

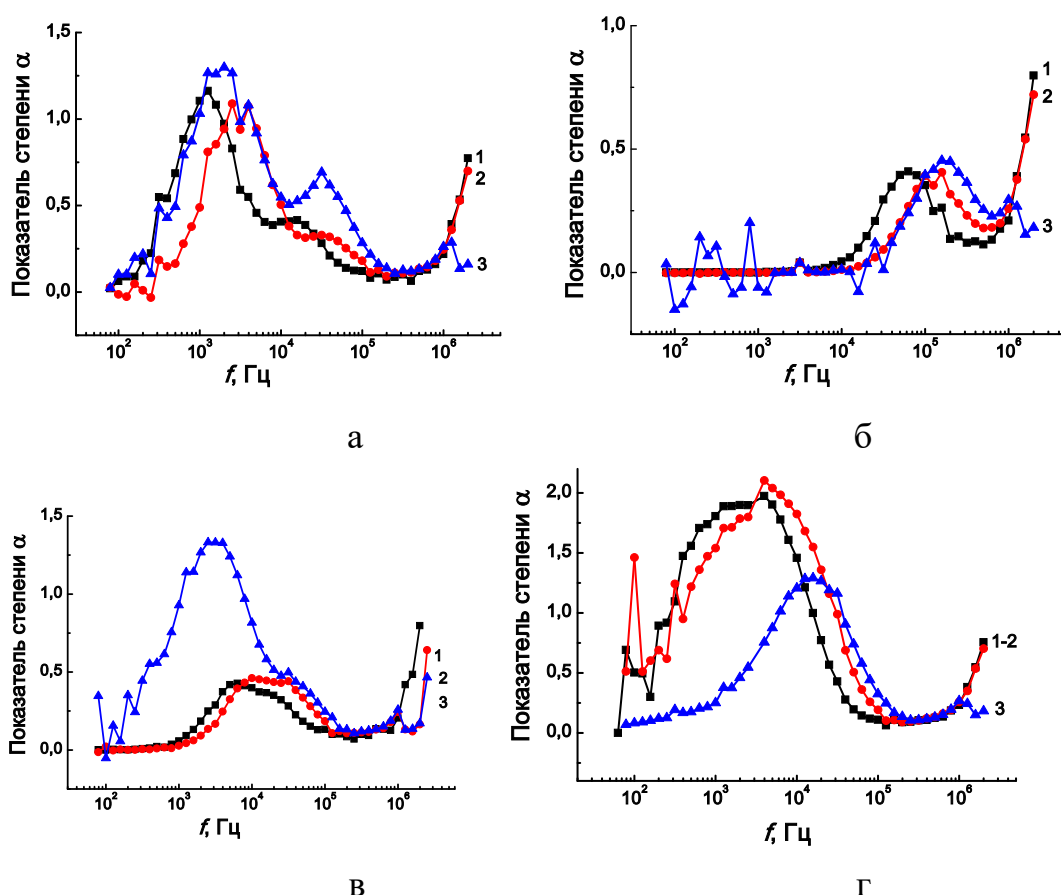


Рис. 4.22. Частотные зависимости фактора $\alpha_{\perp}(f)$ для кристаллов TlGaSe_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б), 0,1 %Al (в) и 0,1 %Ag (г), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

К сожалению, наличие фазового превращения в исследованных кристаллах в области температур ниже 170 К существенно искажало вид кривых $\text{Re}G(T)$, что не позволило детально исследовать частотную зависимость параметра α в области температур $T < T_C$ при переносе тока вдоль плоскости скола образцов. Однако отсутствие видимых проявлений влияния фазовых превращений на характер кривых $\text{Re}G(f)$ в области низких температур при пропускании тока поперек плоскости скола легированных образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 позволило детально изучить частотные зависимости $\text{Re}G_{\perp}(f)$ и $\alpha_{\perp}(f)$ для них во всей изученной области температур, которые представлены на рис. 4.14-4-23.

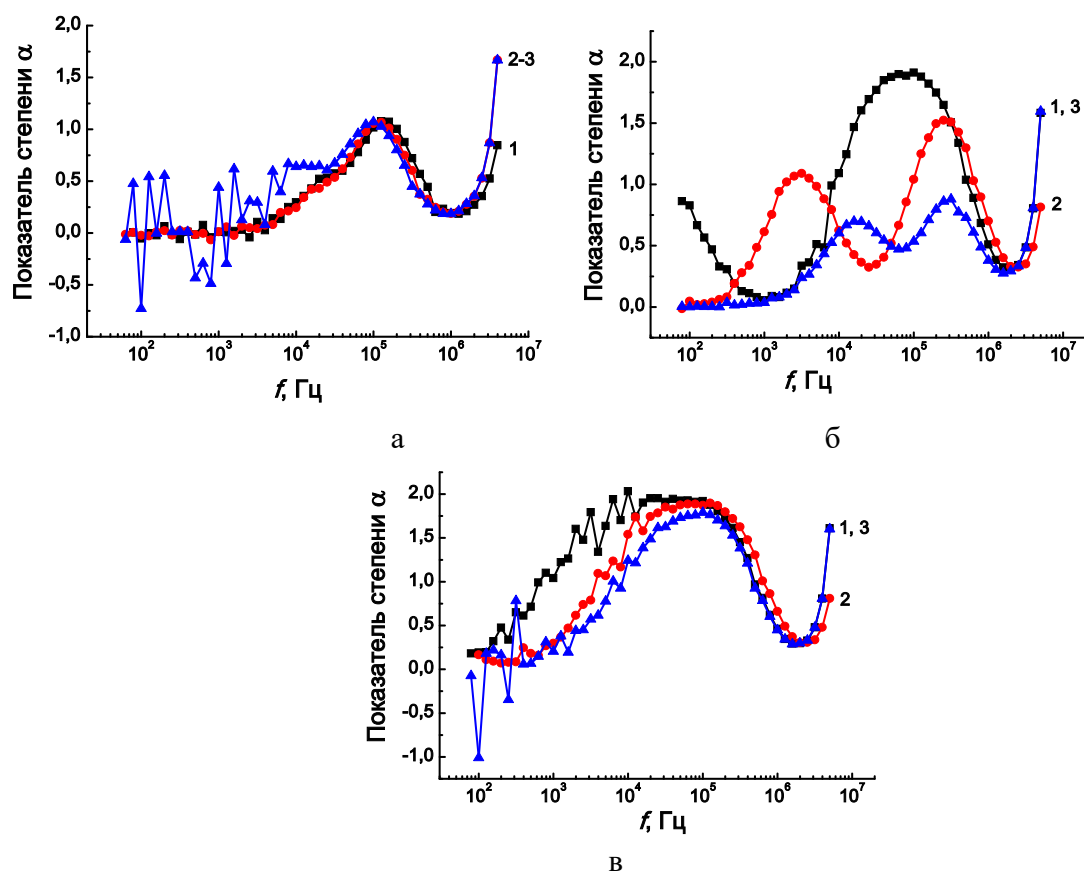


Рис. 4.23. Частотные зависимости фактора $\alpha_{\perp}(f)$ для кристаллов TlInS_2 легированных 0,3% Fe (а), 1% В (б) и 0,1 %Al (в), при разных температурах: 1 – $T = 81$ К, 2 – $T = 173$ К, 3 – $T = 273$ К

4.3.4. Анализ прыжкового электропереноса в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2

Для понимания измеренных зависимостей $G_{\perp}(T, f)$ и $\theta_{\perp}(T, f)$ необходимо привести основные особенности модели электропереноса на переменном токе, изложенной в работах [114, 115].

В данной модели рассматривается движение электронов, локализованных в потенциальных ямах полупроводника, которые созданы дефектами (в нашем случае примесями). В соответствии с моделью, под действие первого полупериода слабого электрического поля электрон осуществляет первый прыжок с нейтрального дефекта (ямы) 1 на нейтральный дефект (яму) 2 (рис. 4.24а-I, II.), в результате чего два зарядившихся дефекта формируют электрический диполь. Вследствие поляризации среды, окружающей диполь, электрон остается во второй яме в течение некоторого времени τ_0 , которое много больше времени максвелловской релаксации τ_m (поскольку для следующего прыжка электрону надо преодолеть некоторый энергетический барьер).

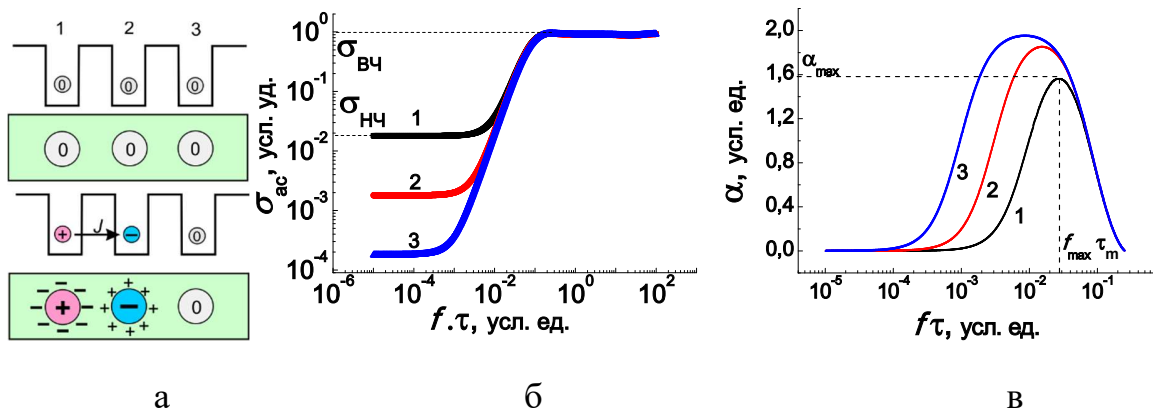


Рис. 4.24. Схематическое изображение состояния потенциальных ям в результате туннелирования электрона между соседствующими дефектами (а), рассчитанные зависимости $\text{Re}G(f)$ (б) и α (в) от произведения частоты f и времени жизни электрона на дефекте τ_0 для разных вероятностей прыжка электрона [114–116]: 1 – $p = 0,01$; 2 – $p = 0,001$; 3 – $p = 0,0001$

По прошествии времени τ_0 электрон под действием колебательной энергии атомов преодолевает этот барьер либо переходя на следующий дефект 3 (вдоль направления внешнего электрического поля) с вероятностью p , либо возвращаясь на дефект 1 (в направлении противоположном приложенному полю) с вероятностью $(1-p)$, рис. 4.24б-III,IV.

Взаимодействие электронов в двух соседних потенциальных ямах приводит к определенным перераспределениям вероятности прыжков p за время τ_0 , поскольку время жизни электрона в яме не является одинаковой для всех ям. Авторы [114] показали, что распределение времён τ_0 может быть нормальным либо близким к нему. Примеры поведения рассчитанных для данной модели значений адмиттанса σ_{ac} и показателя α в соотношении (4.1) в зависимости от произведения частоты на время жизни электрона в яме для заданных величин вероятности прыжка электронов p показаны на рис. 4.24б и 4.24в. Как следует из рис. 4.24б, согласно модели, кривые $\sigma_{ac}(f)$ должны иметь сигмовидную форму. При этом величина от произведения частоты f и времени жизни электрона частотного фактора $\alpha(f)$ в соотношении (4.1) меняется в диапазоне $0 < \alpha(f) < 2$ в зависимости от вероятности прыжка p . Для малых значений p величины частотного коэффициента $\alpha(f)$ близки к 2, что соответствует ситуации, когда прыжок происходит между нейтральными потенциальными ямами. В результате такого прыжка ямы получают противоположные заряды (возникает электрический диполь), а электрическое поле диполя заставляет подвижный заряд возвращаться в первую яму. Малые величины α соответствуют большим значениям вероятности прыжка p . Когда величина вероятности достигает $p = 0,5$, адмиттанс перестаёт зависеть от частоты переменного тока и величина α становится равной нулю. Такая ситуация может возникать, например, при обмене заряда между нейтральной и заряженной потенциальными ямами.

Наличие низко- и высокочастотных «полок» $\sigma_{нч}$ и $\sigma_{вч}$ на экспериментальных зависимостях $\sigma_{ac}(f)$ позволяет оценить вероятность прыжка из соотношения

$$p = \sigma_{нч}(f \rightarrow 0) / 2\sigma_{вч}(f \rightarrow \infty), \quad (4.2)$$

где значения действительной части адмиттанса в области низких и высоких частот, согласно [113, 114], практически не зависят от частоты.

В соответствии с этой моделью вид зависимости $\alpha(f)$ в соотношении (4.1), которая и определяет вероятность перескока p , имеет форму кривой с максимумом при некотором $f = f_{max}$ (см. рис. 4.24в), которая совпадает точкой пересечения оси частот кривой $\theta(f)$ на рис. 4.19 и 4.20. Согласно [114, 115] величина f_{max} связана с характерным временем задержки τ_0 соотношением $\tau_0 = 1/2 f_{max}$.

Прежде чем дать детальную интерпретацию поведения кривых $\text{Re}_\perp G(f)$ и $\alpha_\perp(f)$ в изученной области температур, сначала отметим наиболее характерные особенности зависимостей $\alpha_\perp(f)$. Первая особенность состоит в том, что данные кривые характеризуются наличием максимума в области частот 10^3 - 10^4 Гц для легированных кристаллов TlGaSe_2 и в области частот 10^4 - 10^5 Гц для легированных кристаллов TlInS_2 . Вторая особенность наблюдается только в кристаллах TlInS_2 , легированных бором, и состоит в том, что зависимость $\alpha_\perp(f)$ характеризуется двумя максимумами (рис. 4.23б).

Проведем анализ кривых $\alpha_\perp(f)$ совместно с зависимостями $\text{Re}_\perp G(f)$ в соответствии с моделью [115, 116].

Резюмируя главные результаты, которые следуют из описанной выше модели, можно утверждать, что взаимодействие электронов, находящихся на заряженных дефектах, которые окружены слоем поляризованной диэлектрической матрицы, приводит к перераспределению плотности вероятности p для каждого последующего прыжка в течение некоторого характерного времени τ_0 (время жизни электрона на наночастицы или время существования электрического диполя). В этом случае экспериментально наблюдаемая зависимость $\text{Re}G_\perp(f)$ имеет

формально вид частотного закона Мотта (4.1), где однако показатель степени α сам зависит от частоты (поэтому его следует называть частотным фактором) и определяется распределением плотности вероятности p прыжков.

В случае исследуемых кристаллов прыжок электрона с одной нейтральной ямы (нейтрального дефекта) на вторую должен происходить за время $\approx 10^{-13}$ с (время максвелловской релаксации) одним из двух способов. Во-первых, туннелированием, во-вторых, прыжком над барьером созданным слоем диэлектрического кристалла вокруг дефекта. В обоих случаях после прыжка возникает пара положительно и отрицательно заряженных дефектов (примесей) - электрический диполь (рисунок 4.24б). Формирование диполя после захвата электрона дефектом (ямой) приводит к увеличению времени жизни электрона τ_0 на ней, т.е. задержке следующего прыжка. Это время задержки может быть определено из соотношения:

$$f \leq \frac{1}{2\tau_0} \approx f_0, \quad (4.3)$$

где, как отмечено выше, $f_0 = f_{max}$ определяется точкой пересечения оси частот кривой $\theta_{\perp}(f)$ или положением максимумов частотного фактора на зависимостях $\alpha_{\perp}(f)$, см. рис. 4.20-4.21). Приведенный анализ положений f_{max} максимумов частотного фактора на зависимостях $\alpha_{\perp}(f)$ позволил оценить времена жизни электронов на дефектных центрах, которые составили $(0,25 \div 250) \cdot 10^{-6}$ с, см. Табл. 4.2. Следовательно, для частот $f > f_0 = f_{max}$ запаздывание по фазе следующего прыжка назад из ямы 2 на яму 1 равно $2\pi f\tau_0$ становится более 2π , что и создает возможность положительного сдвига фаз θ_{\perp} , т.е. эффекта «отрицательной емкости» (преобладание индуктивного вклада в реактивную часть адмиттанса).

Исследование температурных зависимостей прыжковой проводимости на переменном токе в области температур ниже комнатной показало следующее. Как

видно из рис. 4.25а, в области температур выше 200 К температурные зависимости в аррениусовых координатах для $G_{||}$ и G_{\perp} могут быть линеаризованы практически для всех измеренных легированных кристаллов, однако с наклонами аррениусовых прямых ниже тепловой энергии ионизации примесей [15, 22], что указывает на прыжковый характер электропереноса. Оцененные энергии активации ΔE прыжков в этой области температур при низких (100 – 1000 Гц) и высоких ($f > 100$ кГц) частотах приведены в Таблице 4.2. Как видно, в низкочастотной области величины $\Delta E_{||}$ весьма близки к тем, что были получены ранее [22] при изучении проводимости на постоянном токе. Кроме того, в низкочастотной области, как правило, $\Delta E_{\perp} > \Delta E_{||}$, тогда как при высоких частотах этого не наблюдается.

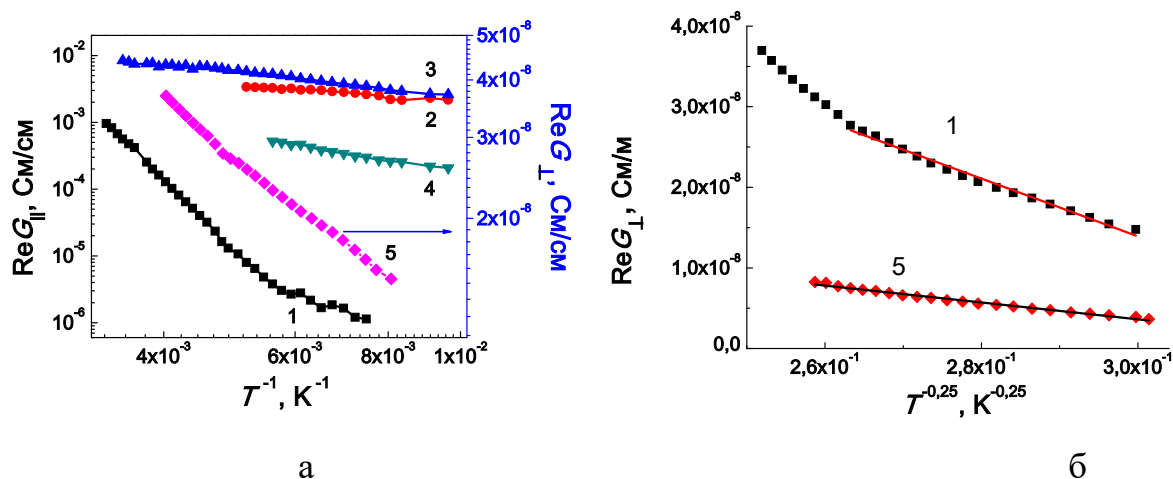


Рис. 4.25. Температурные зависимости $G_{||}(T)$ для кристаллов $TlGaSe_2$ легированных 0,2 % Ag (1), 0,2 % Al (2), 1% В (3) и 0,3% Fe (4) [15, 22] и $G_{\perp}(T)$ для кристаллов $TlGaSe_2$ легированных 1% В (5) в аррениусовых координатах (а) и $\sigma_{\perp ac}$ для кристаллов $TlGaSe_2$, легированных 0,2 % Ag (1) и 1% В (5) в мотовских координатах (б). Частота измерения 500 Гц.

Анализ, проведенный в соответствии с моделью [115, 116] также показал, что прыжковый механизм переноса заряда в наиболее изученных кристаллах обеспечивается либо одним либо двумя типами потенциальных ям (дефектов).

Последнее проявляется, в частности, в двух разных наклонах в зависимостях $\text{Re}G_{\parallel}(f)$, показанных на рис. 4.12 - 4.13 (см. также таблицу 4.2) для образцов TlGaSe_2 (кривые 3,4,7) и TlInS_2 (кривая 2), а также в частотной зависимости $\alpha_{\perp}(f)$ для кристаллов TlInS_2 , легированных бором (Рис. 4.21, б)

Исследование прыжковой проводимости на переменном токе в области температур ниже комнатной показало, что при температурах ниже 200 К в ряде исследованных образцов наблюдалась линейаризация кривых $G_{\perp}(T)$ в координатах Мотта $\lg \text{Re}G_{\perp} - (1/T)^n$, см. рис. 4.25, б. Это указывает, что в случае электропереноса поперек слоев с молекулярной связью при понижении температуры происходит переход от прыжковой проводимости с постоянной длиной прыжка [114, 115] к проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми [40, 117], которая для проводимости на постоянном токе описывается известным соотношением

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right). \quad (4.4)$$

Здесь σ_0 – проводимость при $T \rightarrow \infty$, $T_0 = (16/N_F k a^3)$ – характерная температура, связанная с плотностью локализованных состояний N_F и радиусом локализации a носителей заряда [118], k – постоянная Больцмана, n – показатель, характеризующий механизм проводимости с переменной энергией активации ($n = 0,25$ для механизма Мотта [40] и $n = 0,5$ для механизма Шкловского-Эфроса [117]).

Таблица 4.2 – Значения параметров прыжковой проводимости для низких и высоких частот в соотношении (4.1) для кристаллов TlGaSe₂ и TlInS₂

Легирующий элемент	Fe	B	Al	Ag	Tb	Er	Nd
TlGaSe ₂							
$\alpha_{ }$ $10^2 < \omega < 10^3$ Гц	0,11	0,85	0,14	0,42	0,13		0,14
α_{\perp} $10^2 < \omega < 10^3$ Гц	0-0,3	0-0,5	-				
$\Delta E_{ }$, мэВ $10^2 < \omega < 10^3$ Гц, T > 200 К	6,8	4,5	3,0	36,4			
ΔE_{\perp} , мэВ $10^2 < \omega < 10^3$ Гц, T > 200 К	< 5	18,2		190			
T_0 , К $10^2 < \omega < 10^3$ Гц, T < 200 К		119822		517019643			
$\alpha_{ }$ $10^5 < \omega < 10^7$ Гц		0,97	0,13	0,30	0,13		1,30
α_{\perp} $10^5 < \omega < 10^7$ Гц	0,5-0,8	0,3-0,5					
ΔE_{\perp} , мэВ $10^5 < \omega < 10^7$ Гц, T > 200 К	< 5	22		19,5			
$T_{0\perp}$, К $10^2 < \omega < 10^3$ Гц, T < 200 К		119822		170643			
$T_{0\perp}$, К $10^5 < \omega < 10^7$ Гц, T < 200 К		172447		130677			
τ_0 , мкс	0,25	250	250	200			
TlInS ₂							
$\alpha_{ }$ $10^2 < \omega < 10^3$ Гц		0,12			0,70	0,82	
$\alpha_{ }$ $10^5 < \omega < 10^7$ Гц		0,92			0,87	1,04	

Как следует из примера на рис. 4.25б, наилучшая линейризация кривых $Lg G_{\perp} - (1/T)^n$ ниже 200 К (как при низких, так и в особенности при высоких частотах)

наблюдается лишь при $n = 0,25$ в соотношении (4.4), что указывает на преобладание мотовского механизма прыжков с переменной длиной. Оценки параметра T_0 в (4.4) для изученных образцов представлены в Табл. 4.2. С помощью приведенного выше соотношения, связывающего параметры T_0 , N_F и a , были определены значения плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, которые оказались в диапазоне $(0,3 \div 2,5) \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. При расчете N_F использовались значения радиуса локализации $a \approx 3$ нм ранее определенные для монокристаллов GaSe [118, 119]. Оцененные значения N_F весьма близки к величинам, полученным в работе [119] для нелегированных монокристаллов TlGaSe₂.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в легированных кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂ ниже комнатных температур при пропускании тока как вдоль, так и поперек слоев со слабой химической связью (плоскость наилучшего скола) реализуются прыжковые механизмы электропереноса с постоянной (при $T > 200 \text{ K}$) и с переменной (при $T < 200 \text{ K}$) длиной прыжка.

Выводы по разделу 4

1. Проводимость на постоянном токе вдоль плоскостей наилучшего скола в области существования соизмеримых фаз (ниже T_C и выше T_i) у легированных кристаллов TlGaSe₂ и TlInS₂ имеет активационный характер с энергиями активации порядка 250 мэВ в низкотемпературной соизмеримой фазе и 40-50 мэВ для высокотемпературной соизмеримой фазы.

2. Проводимость на переменном токе для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 K) у легированных кристаллов TlGaSe₂ и TlInS₂ определяется прыжковым механизмом электропереноса с частотной зависимостью типа степенного закона Мотта, но с показателем степени, зависящим от частоты и меняющимся в диапазоне $0,2 < \alpha < 1,2$.

3. Реактивная часть адмиттанса $\text{Im } G_{\perp}(f)$, измеренного поперек плоскостей наилучшего скола для легированных кристаллов TlGaSe₂, обнаруживает эффект

отрицательной емкости при частотах 1 – 10 МГц, что характерно для преобладания индуктивной составляющей в $\text{Im}G_{\perp}$ при прыжковой проводимости.

4. В области температур ниже 200 К в кристаллах TlGaSe_2 легированных серебром и бором при низких частотах измерения температурные зависимости $\text{Re } G_{\perp}(f)$ подчиняются закону Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

5. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1 Оптическое поглощение и определение ширины запрещенной зоны легированных кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$

На рис. 5.1 представлены кривые пропускания для всех исследованных образцов [14, 16, 18, 21]. Как видно из рисунка, имеются две четко различимые группы спектров, соответствующие типам кристаллов. Характеристики образцов представлены в таблице 5.1

Таблица 5.1 Образцы для исследования оптического поглощения

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Материал	$TlInS_2$						$TlGaSe_2$			
Легир. примесь	Al	B	Tb	Er	Fe	Ag	Nd	Tb	Ag	B
% примеси	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	3

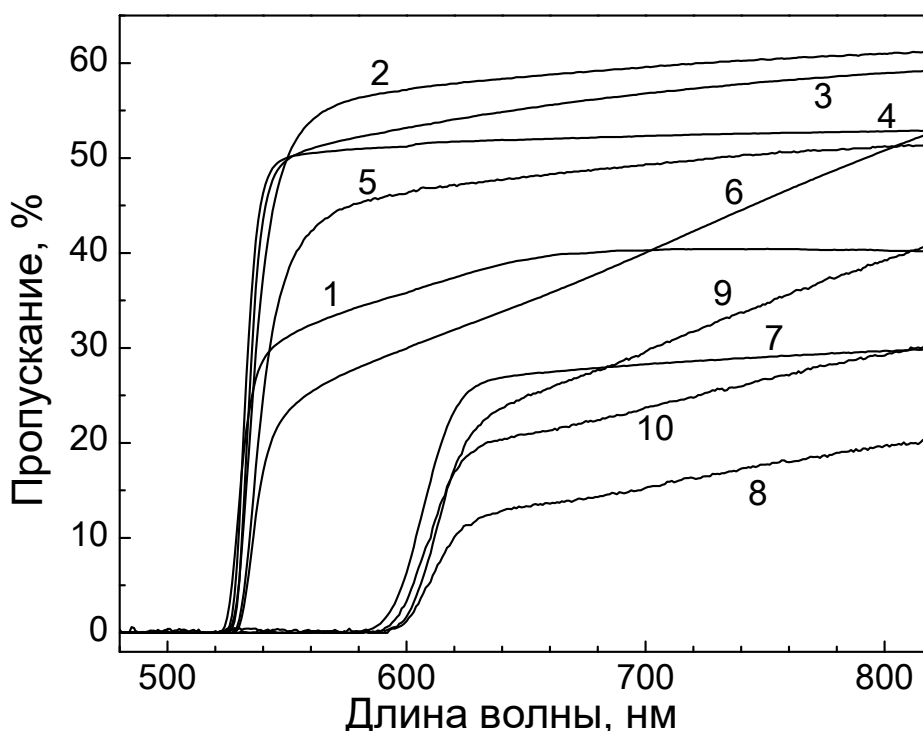


Рисунок 5.1 - Спектры оптического пропускания исследованных образцов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, легированных разными примесями (см. табл. 5.1)

Анализ спектров показал, что край поглощения, измеренный по началу пропускания света для исследованных групп образцов, составляет: $2,105 \pm 0,025$ эВ для TlGaSe_2 , $2,348 \pm 0,014$ эВ для TlInS_2 . Это согласуется с шириной запрещенной зоны E_g для соответствующего материала [27, 33].

Для более точного определения ширины запрещенной зоны E_g , а также для выявления влияния примесей на величину E_g были проведены более точные расчеты по методике Тауца [120].

Закон Бугера-Ламберта в случае многократного отражения света от передней и задней границ образца имеет вид

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (5.1)$$

Дополнив измерения пропускания $T(\lambda)$ измерениями отражения $R(\lambda)$ мы можем получить зависимость $\alpha(\lambda)$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4R^2 T^2]^{1/2}}{2T} \right\}. \quad (5.2)$$

Ширина запрещенной зоны E_g связана с коэффициентом поглощения α как

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^P \quad \text{при } h\nu > E_g \quad (5.3)$$

и

$$\alpha = 0 \quad \text{при } h\nu < E_g$$

где $h\nu$ - энергия квантов света, A - константа, P - параметр, описывающий тип оптического перехода. $P = 1/2$ для прямых оптических переходов и $P = 2$ для непрямых переходов.

При выполнении (5.3) будет линеаризована зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для прямых переходов или $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$ для непрямых переходов (в т.н. координатах Тауца).

Эксперименты по измерению спектров отражения проводились с помощью приставки отражения к спектрофотометру MC 122 («PROSCAN SPECIAL

INSTRUMENTS»), используемом для регистрации спектров пропускания. На рис. 5ю2 приведены спектры пропускания и отражения для образца № 4 (см. табл. 5.1)

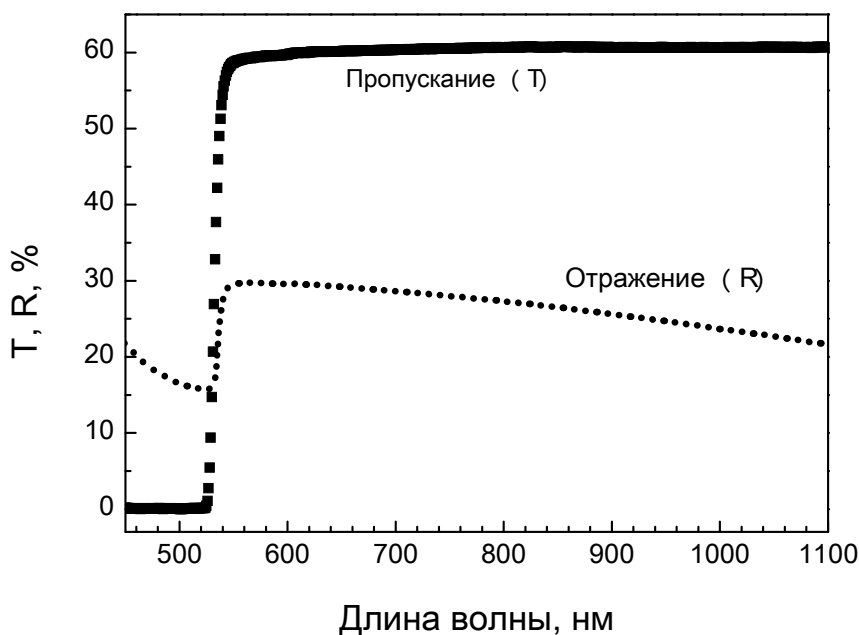


Рисунок 5.2 – Спектры пропускания и отражения для образца TlInS_2 , легированного эрбием до уровня 0.1 %

Измерения и расчет по изложенной методике показали, что для всех исследованных образцов линейарезация возможна как для прямых переходов, так и для непрямых переходов, что соответствует литературным данным для нелегированных образцов [77, 80]. Результаты расчета представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны для измеренных образцов по методике Тауца

Материал	TlInS_2						TlGaSe_2			
	Ag	B	Tb	Er	B	Ag	Nd	Tb	Ag	Ag
Легир. примесь	Ag	B	Tb	Er	B	Ag	Nd	Tb	Ag	Ag
% примеси	0.1	1	0.1	0.1	3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
E_g (прямые переходы)	2.47	2.48	2.49	2.47	2.45	2.48	2.25	2.24	2.29	2.28
E_g (непрямые переходы)	2.26	2.28	2.28	2.27	2.28	2.26	1.97	1.99	2.00	1.96

Точность определения величины E_g в наших экспериментах составляла ± 0.02 эВ. Таким образом можно сделать вывод, что влияния примесного состава на положение края поглощения обнаружено не было.

Кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 , легированные Ag, имеют более сложный характер поглощения света. На кривых пропускания у этих материалов имеется по два участка спектра с разным наклоном. Одной из причин наблюдаемого эффекта может быть способность серебра к интеркалированию в слоистых кристаллах $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ [121], т.е. встраиванию атомов Ag в Ван-дер-ваальсовскую щель без существенного искажения массива основной решетки. При этом в матричной решетке организуется несоразмерная сверхрешетка, возможно со сформированными в ней квантовыми точками. При этом 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 [122], то и плотность состояний в этом направлении будет иметь линейчатый характер, а это согласно [123], является основным критерием возникновения условия пространственного квантования. В этом случае сформированная сверхрешетка будет обладать всеми признаками обычной решетки, но растянутой в пространстве и, следовательно, имеющей существенно меньшие значения энергетических щелей типа E_g , и, следовательно, меньший (более пологий) наклон на кривой оптического пропускания.

Это явление требует дальнейшего изучения и, прежде всего, исследования процессов поглощения с использованием различной геометрии эксперимента (ориентация образца, поляризация света) и может составить предмет отдельных исследований.

5.2 Фотолюминесцентные исследования кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (см п. 2.2.4) в области температур от 24 до 295 К [14, 21]. В качестве источника возбуждения использовался работающий в непрерывном режиме твердотельный лазер (длина волны 473 нм). Мощность падающего излучения ослаблялась во избежание термического повреждения образцов. Размер области возбуждения составлял порядка микрометра. При этом во всех случаях возбуждались визуально однородные участки кристаллов.

При измерении спектров фотолюминесценции использовались три различные геометрии эксперимента. Волновой вектор k возбуждающего излучения был либо перпендикулярен ($k \perp c$), либо параллелен ($k \parallel c$) нормали c к плоскостям легкого скола кристаллов. В последнем случае световой вектор падающей волны E был либо параллелен ($E \parallel c$), либо перпендикулярен ($E \perp c$) нормали c к плоскостям легкого скола.

На рисунке 5.3 представлены измеренные при комнатной температуре спектры фотолюминесценции монокристаллов TlInS_2 . Как видно из рисунка, вне зависимости от геометрии эксперимента, максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается для кристаллов, легированных редкоземельным элементом – эрбием. С другой стороны, вне зависимости от типа легирующей примеси, наблюдается сильная зависимость интенсивности фотолюминесценции от направления распространения светового пучка и поляризации возбуждающего излучения относительно плоскостей легкого скола, при этом максимальная интенсивность фотолюминесценции достигается при коллинеарности светового вектора возбуждающего излучения и нормали к плоскостям легкого скола кристаллов ($E \parallel c$), что находится в согласии с данными работы [124] и может быть объяснено анизотропией поглощения света в слоистых кристаллах [125].

Хорошо известно, что редкоземельные элементы во многих полупроводниках (например, в кремнии) характеризуются низким пределом растворимости и поэтому легко формируют преципитаты. Последние, в процессе роста кристаллов, могут выступать в качестве эффективных геттерирующих центров, приводя к очистке материала от фоновых примесей и устраняя канал безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, что повышает относительную вероятность излучательной рекомбинации.

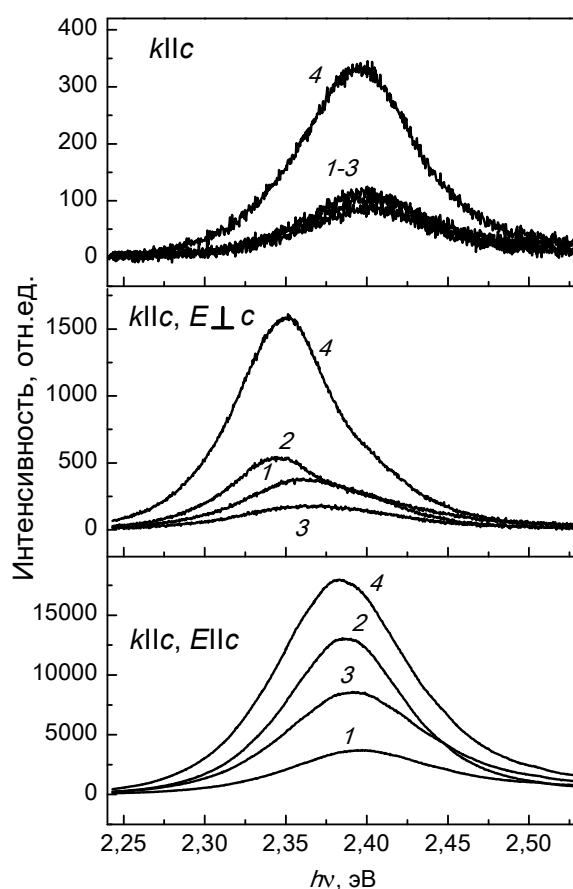


Рис. 5.3 - Спектры фотолюминесценции монокристаллов TlInS_2 при комнатной температуре: 1 – нелегированный, 2 – легированный Ag, 3 – легированный B, 4 – легированный Er.

К сожалению, проведенные нами эксперименты по изучению структуры легированных монокристаллов TlInS_2 не позволили выявить присутствие таких центров, однако наличие дефектов на СЭМ изображениях (см. п. 2.1.3) может выступать в качестве косвенного подтверждения их присутствия.

Отметим, что наблюдаемое увеличение интенсивности фотолюминесценции при легировании редкоземельными элементами наблюдалось нами и для кристаллов TlGaSe_2 . Так, легирование тербием повышало интенсивность фотолюминесценции при комнатной температуре, по меньшей мере, в 20 раз.

На рисунке 5.4 представлены спектры фотолюминесценции нелегированного кристалла TlInS_2 , измеренные при различных температурах. Как видно из рисунка, уменьшение температуры приводит к монотонному смещению сигнала в область больших энергий, уменьшению ширины полосы, а также увеличению интенсивности сигнала. Наблюдаемый сдвиг максимума фотолюминесценции находится в качественном согласии с известным из литературы увеличением ширины запрещенной зоны с понижением температуры для TlInS_2 [126].

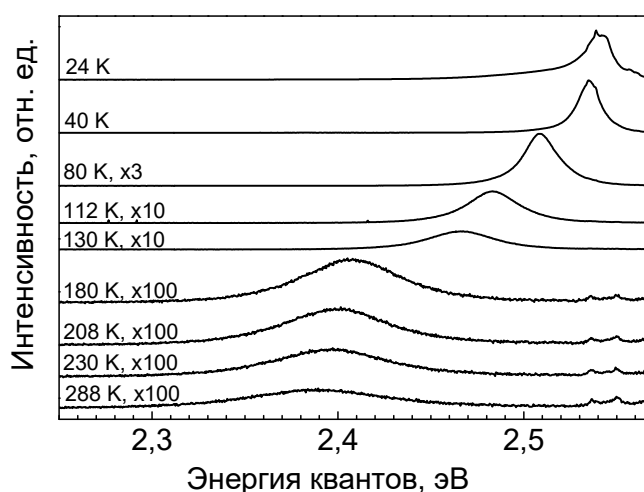


Рис. 5.4 - Спектры ФЛ нелегированного кристалла TlInS_2 в области температур 24 – 288 К.

Зависимость интенсивности сигнала фотолюминесценции от мощности возбуждающего излучения может содержать информацию о природе люминесцентного излучения. Вместе с тем, применительно к слоистым кристаллам TlInS_2 к таким зависимостям следует относиться с определенной осторожностью, поскольку в силу малой межслоевой теплопроводности кристаллов при повышении

подводимой оптической мощности возможно их разрушение. На рисунке 5.5 приведена зависимость интенсивности сигнала в спектрах фотолюминесценции монокристаллов TlInS_2 при 24 К от мощности возбуждающего излучения. Как видно, в области значений менее 0,8 мВт зависимость интенсивности сигнала близка к линейной (подчиняется степенному закону с показателем степени 0,83), после чего наблюдается уменьшение интенсивности сигнала с ростом мощности возбуждения, что, вероятно, можно связать с фотодеградацией кристаллов. По этой причине для количественного анализа были выбраны спектры, полученные при мощности возбуждения 0,8 мВт.

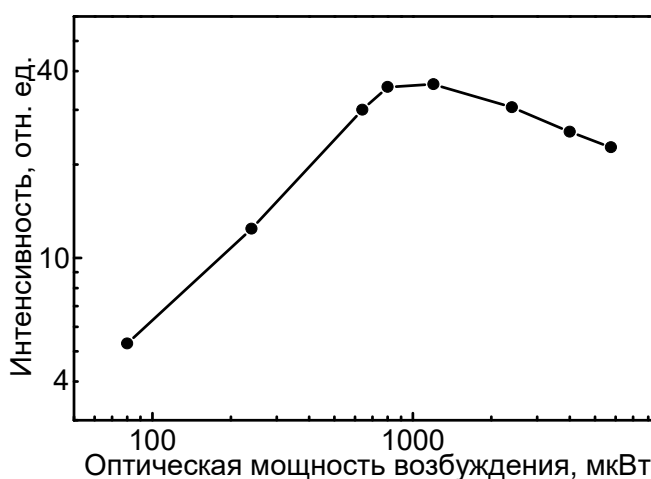


Рис. 5.5 Интенсивность сигнала фотолюминесценции нелегированного кристалла TlInS_2 при 24 К в геометрии $k||c$ в зависимости от мощности возбуждения.

Спектры фотолюминесценции, измеренные при температуре 24 К, демонстрируют сложную структуру (Рис. 5.6). Спектры имеют резкий высокоэнергетичный и затянутый низкоэнергетичный края и содержат несколько составляющих. Для количественного анализа положения и ширины наблюдаемых компонент спектры аппроксимировались набором кривых Гаусса (таблица 5.3). Несмотря на некоторую условность такого подхода к описанию низкоэнергетичной

части спектра, он позволяет достаточно корректно определить положению и ширину узких высокоэнергетичных полос.

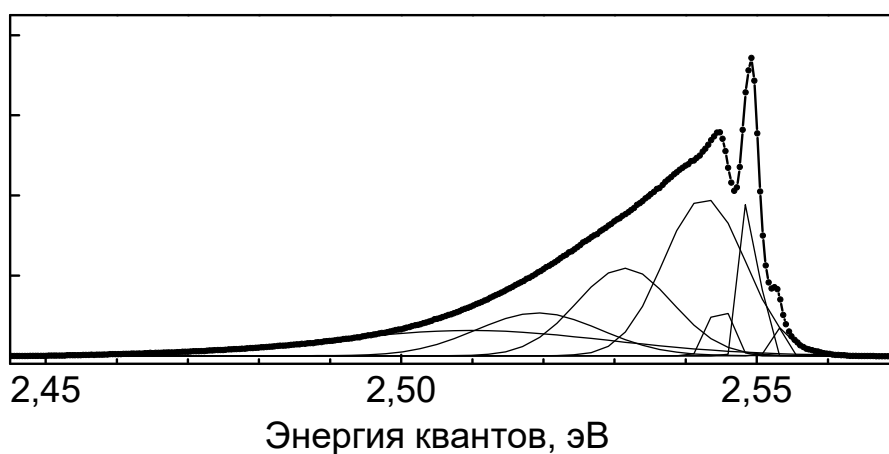


Рис. 5.6 - Спектр фотолюминесценции кристалла TlInS_2 , легированного Er, измеренный при температуре 24 К, и его аппроксимация набором кривых Гаусса.

Таблица 5.3 - Положение и ширина на половине высоты кривых Гаусса, использованных при аппроксимации спектра ФЛ, представленного на рисунке 5.6

№	Положение максимума, эВ	Ширина на половине высоты, мэВ
1	2,553	1,7
2	2,549	2,1
3	2,545	2,9
4	2,543	11,4
5	2,531	13,5
6	2,519	17,5
7	2,510	39,2

Как видно из рисунка 5.6 и Таблицы 5.3, в спектрах присутствуют узкие линии 2.553 эВ и 2.549 эВ с шириной на половине высоты 1.7 мэВ и 2.1 мэВ соответственно. Согласно [126], линия 2.553 эВ соответствует излучательной рекомбинации находящегося в невозбужденном состоянии свободного экситона в TlInS_2 . Соответственно, узкая линия 2.549 эВ может быть поставлена в соответ-

ствие связанному экситону, а широкое низкоэнергетичное плечо, простирающееся в область энергий приблизительно до 2,45 эВ – ее фононным повторениям. В работе [126] сигнал в соответствующей области энергий по мнению авторов был связан с рекомбинацией донорно-акцепторных пар. Однако мы склонны полагать, что такая интерпретация не вполне корректна, поскольку в наблюдаемых спектрах отсутствуют характерные «изломы», связанные с дискретностью кулоновского взаимодействия между донорными и акцепторными центрами. Определенная разница в положении второй и третьей линий в спектрах фотолюминесценции составляет 4 мэВ (см. таблицу 5.3), что близко к энергии одного из оптических фононов в центре зоны Бриллюэна [127]. Повышение спектральной ширины низкоэнергетичных составляющих естественным образом связано с нарушением условия $k=0$ (k – волновой вектор фонона) для многофононных процессов излучательной рекомбинации связанных экситонов.

5.3 Рамановские исследования кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2

Несмотря на то, что в ряде работ сделаны расчеты числа и положения рамановских линий для кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 (см. п.1.7.2), в реальных измерениях эти данные у разных авторов достаточно сильно различаются. Различия могут быть связаны с разной ориентацией образцов и геометрией рамановских измерений, а также с тем, что исследуемые кристаллы могут содержать кристаллиты разных ориентаций, кроме того в литературе имеются сведения о наличие нескольких политипов у кристаллов $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$.

В наших экспериментах рамановские измерения были проведены на наборе образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 , легированных различными примесями [14, 16, 21]. Цель этих экспериментов – выяснение влияния примесей на электрофизиче-

ские свойства, а также на наличие и параметры фазового перехода при прохождении соответствующей температурной области. Параметры исследованных образцов представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры исследованных образцов $TlGaSe_2$

Материал	$TlGaSe_2$						$TlInS_2$				
	N90	N91	N92	N93	N94	N101	N95	N96	N97	N102	N103
Идентифик. образца											
Легирующая примесь	Al	B	Ag	Tb	Fe	Nd	Ag	Ag	B	Er	Tb
Концентр. примеси, %	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	3.0	0.1	0.1

5.3.1 Общая характеристика спектров КРС

Все образцы, представленные в табл. 5.3 были исследованы при комнатной температуре со стороны разных плоскостей кристаллов и при их разной ориентации относительно плоскости поляризации света. На рис. 5.3 и 5.4 представлены спектры образцов $TlGaSe_2$ <B, 1%> и $TlInS_2$ <Tb, 0,1%>, снятые в разных геометриях.

Необходимо отметить, что в ряде случаев спектр КРС сопровождался спектром фотолюминесценции образца.

Эксперименты показали, что спектры КРС всех легированных образцов в основном совпадают со спектрами КРС образцов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, соответственно, взятыми из литературы, например [127]. Соотношение интенсивностей линий спектра и их точное положение зависит от геометрии опыта, это иллюстрирует рис. 5.3 и 5,4. Как видно из этих рисунков, при изменении геометрии опыта не происходит сколь-нибудь заметных изменений спектров. Однако при изменении геометрии опытов в ряде случаев происходило существенное увеличение интенсивности люминесценции образца о чем будет говориться далее.

5.3.2 Влияние примесей

Ag. 0,1 % в TlGaSe_2 , 0,1 % и 0,2 % в TlInS_2 (образцы N92 и N96, соответственно). Различий в спектрах КРС легированных и нелегированных образцов не обнаружено.

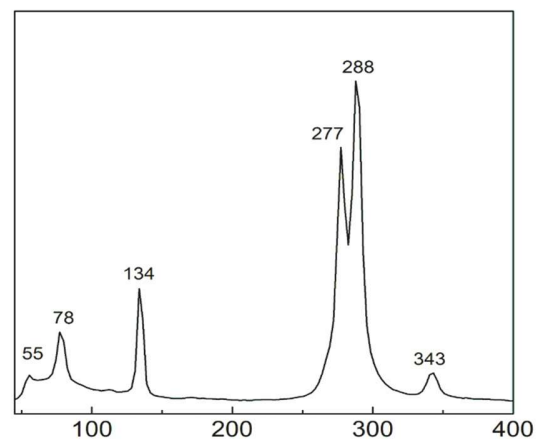
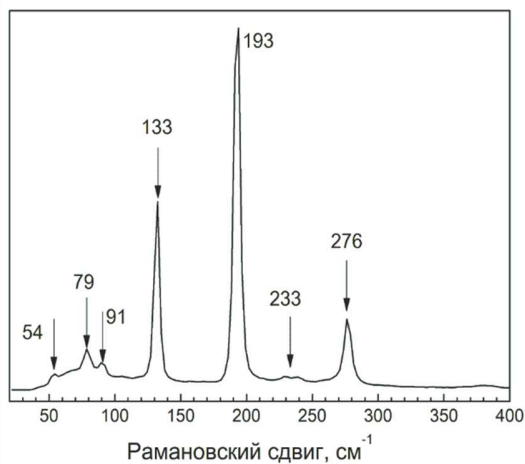
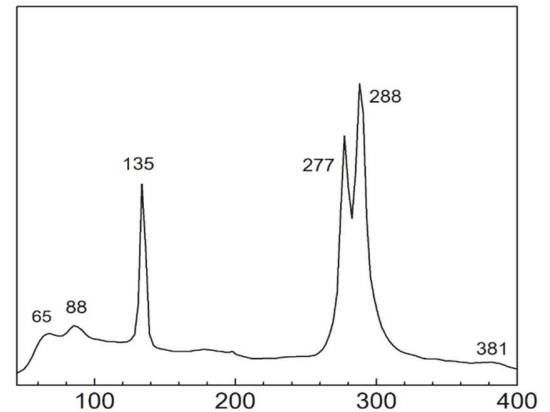
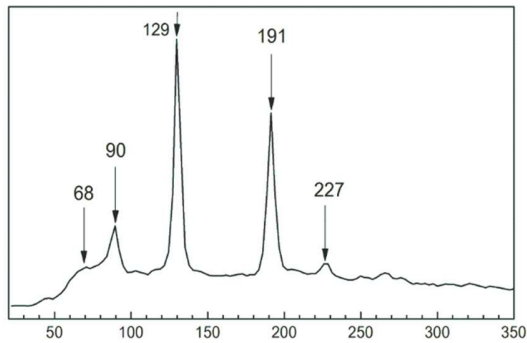
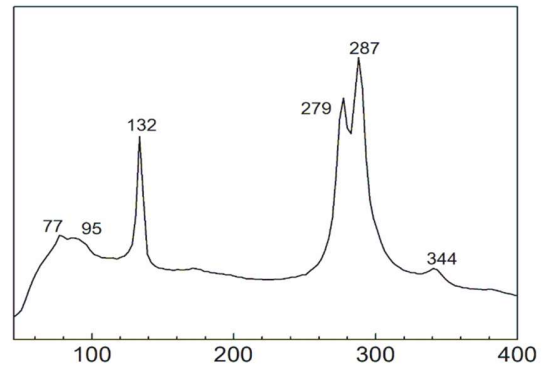
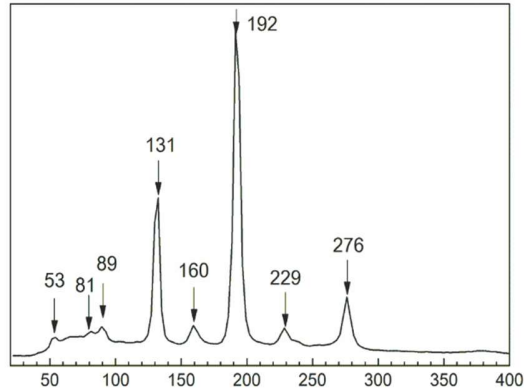


Рисунок 5.3 – Спектры КРС образца TlGaSe_2 <В, 1%> в разных геометриях измерений.

а) – со стороны плоской поверхности (плоскости скола) образца;

Рисунок 5.4 – Спектры КРС образца TlInS_2 <Тб, 0,1%> разных геометриях измерений.

а) – со стороны плоской поверхности (плоскости скола) образца;

b) - со стороны торца образца;

b) - со стороны торца образца;

с) - то же, но образец повернут на 90° вокруг
оси возбуждающего пучка света

с) - то же, но образец повернут на 90° вокруг
оси возбуждающего пучка света

Tb, Fe. 0,1 % Tb и Fe в TlGaSe_2 (образцы N93 и N94, соответственно), 0,1 % Tb в TlInS_2 (образец N103). Со стороны плоскости скола образцов 93 и 94 никаких отличий от других образцов нет. Спектр КРС образца N93 с торца представлен на рис 5.5. Практически идентичный спектр был получен с торца образца N94.

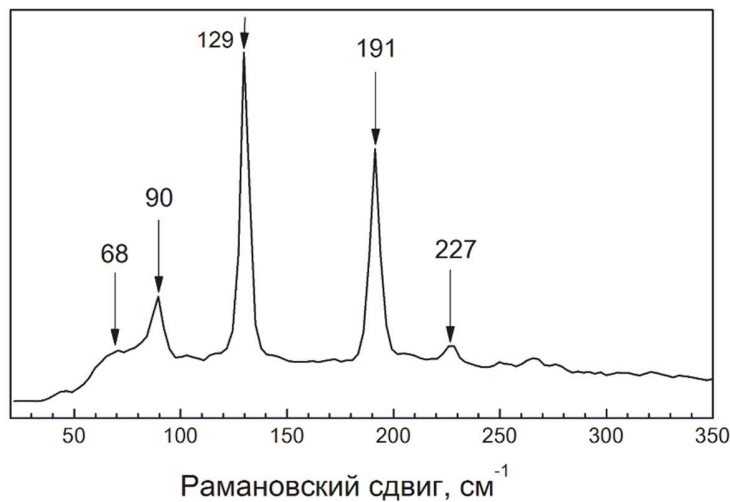


Рисунок 5.5 – Спектр КРС образца N93 с торца кристалла.

Как видно из рисунка, спектр из торцевой части существенно отличается от спектра других образцов и спектра с плоской стороны этого же образца N93. В частности, здесь произошло перераспределение интенсивностей линий 130 и 190 см⁻¹. Кроме того, существенно изменился вид спектральной группы 54 – 92 см⁻¹. В образце N103 (TlInS_2) влияния примеси обнаружено не было.

Nd и Er. Влияния примесей обнаружено не было.

А1. 0,1 % в TlGaSe_2 (образец N90). В плане спектра КРС поведение образца N90 сходно с поведением образцов N93 и N94. Со стороны плоскости скола спектр не имеет особенностей, с торцевой поверхности в спектре начинает превалировать линия 130 см^{-1} . Кроме того, в этом случае имеет место сильная фотолюминесценция с максимумом $\sim 600\text{ нм}$ (см. рисунок 5.6).

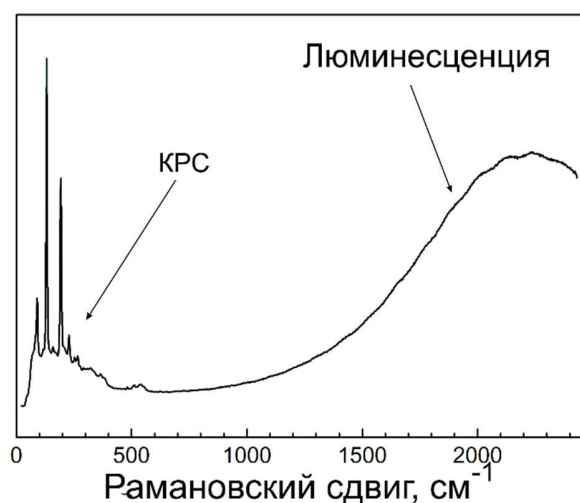


Рисунок 5.6 – Спектр КРС образца N90 с торца кристалла в широкой спектральной области.

В. Отличие этой примеси в наших экспериментах – большая концентрация: 1% в TlGaSe_2 (образец N91) и 3% в TlInS_2 (образец N97). В образце N91 в спектре, снятом с торца кристалла, обнаружена не описанная в литературе линия 160 см^{-1} (см.рис. 5.3), кроме того, произошло перераспределение линий в пользу линии 130 см^{-1} . В этом образце также присутствовала мощная полоса люминесценции, представленная на рис. 5.7. Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре представляют собой широкие (полуширина около 50 нм) полосы излучения зона-зона с частичным входом в запрещенную зону, что можно объяснить хвостами плотности состояний в рамках хорошо известной модели крупномасштабного случайного потенциала Шкловского-Эфроса.



Рисунок 5.7 – Спектр фотолюминесценции образца TlGaSe_2 (образец N91), легированного бором (1%). Температура комнатная.

Данные эксперименты показали, что изменение геометрии опытов не привело к заметным изменениям в спектрах КРС исследуемых образцов. Изменились лишь соотношения отдельных линий спектров. Этот факт имеет простое толкование: в силу низкой симметрии кристаллов $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ те или иные линии КРС могут быть реализованы лишь в конкретной геометрии. Однако в силу того, что канал возбуждения, реализованный через микроскопный объектив, не может иметь 100% поляризации, а в канале регистрации и вовсе поляризатора нет, то изменения геометрии опытов лишь частично меняют соотношение отдельных линий из разных геометрий.

5.3.3 Температурные исследования КРС

Температурные измерения рамановского излучения проводились в диапазоне температур 22 – 294 К на образцах N90, N93 (TlGaSe_2) и N95, N96, N97, N102, N103 (TlInS_2). Все измерения осуществлялись со стороны поверхности

скола. Полученные спектры КРС для двух образцов приведены на рисунках 5.8 и 5.9.

Анализ полученных результатов показывает, что спектры образцов TlGaSe_2 (N90 и N93) идентичны друг другу, равно как идентичны друг другу спектры материала TlInS_2 (образцы N95, N96, N97, N102, N103), из чего следует вывод, что тип легирующей примеси в вышеобозначенных концентрациях не оказывает влияния на характер и форму линий спектров КРС.

Анализ спектров показал, кроме того, что нет видимых отличий приведенных спектров от спектров, имеющих в литературе для нелегированных кристаллов, что в целом указывает на невливание используемых примесей в обозначенных количествах на спектры КРС TlGaSe_2 и TlInS_2 .

Как отмечалось ранее, представляет особый интерес область температур, где происходят фазовые переходы 2-го рода – перестроение кристаллической решетки. Следует, однако, отметить что, во-первых, в литературе нет описаний явных изменений в спектрах КРС, соответствующих температурам T_c или T_i , во-вторых, рамановские измерения, в особенности с применением конфокального микроскопа, как в нашем случае, создают на образце очень высокую плотность освещения. Это может способствовать возникновению фотостимулированных структурных фазовых переходов о чем неоднократно сообщалось в литературе, правда применительно к другим сегнетоэлектрикам-полупроводникам [128]. Фотостимулированные фазовые переходы могут существенно изменить картину чередования соразмерная-несоразмерная и затем несоразмерная-соразмерная фаза на температурной шкале.

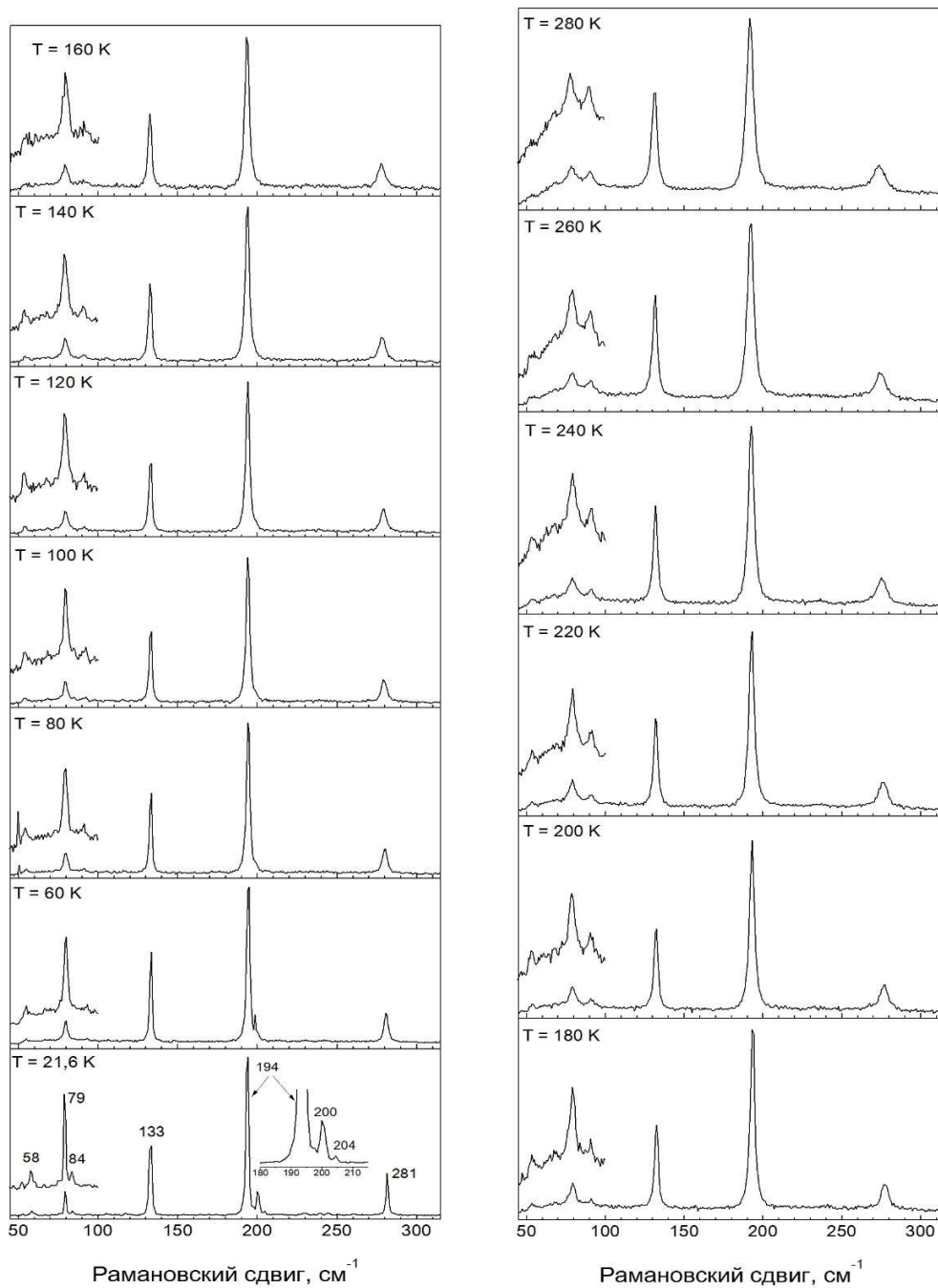


Рисунок 5.8 – Спектры КРС образца N93 (материал TlGaSe₂), легированного тербием, записанные при разных температурах

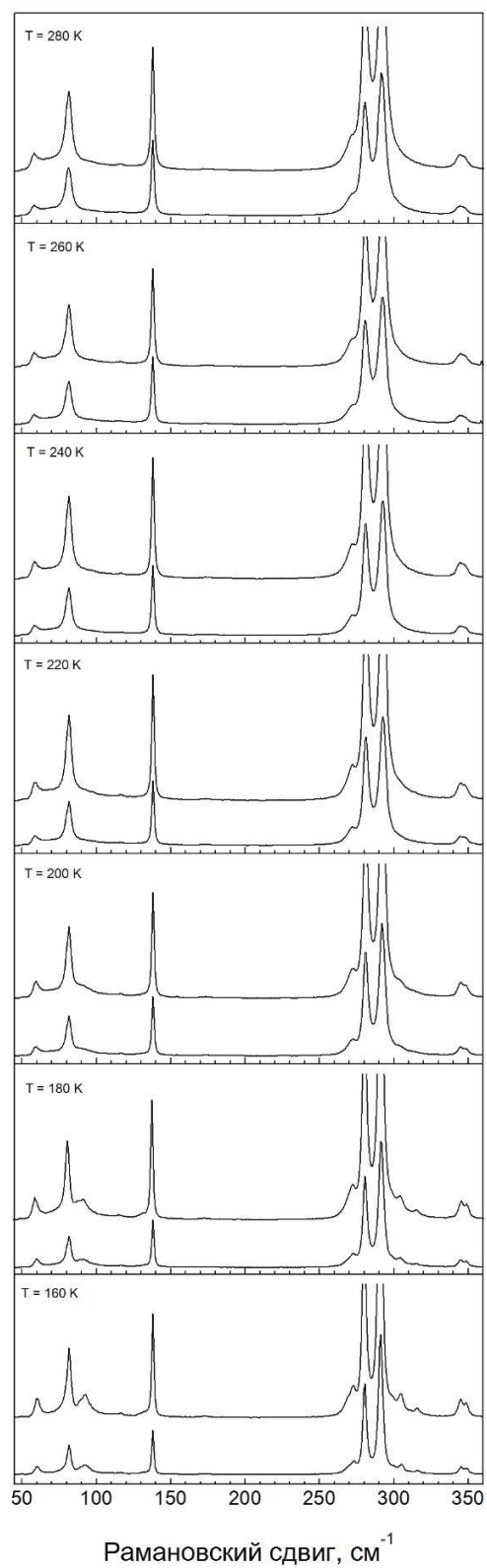
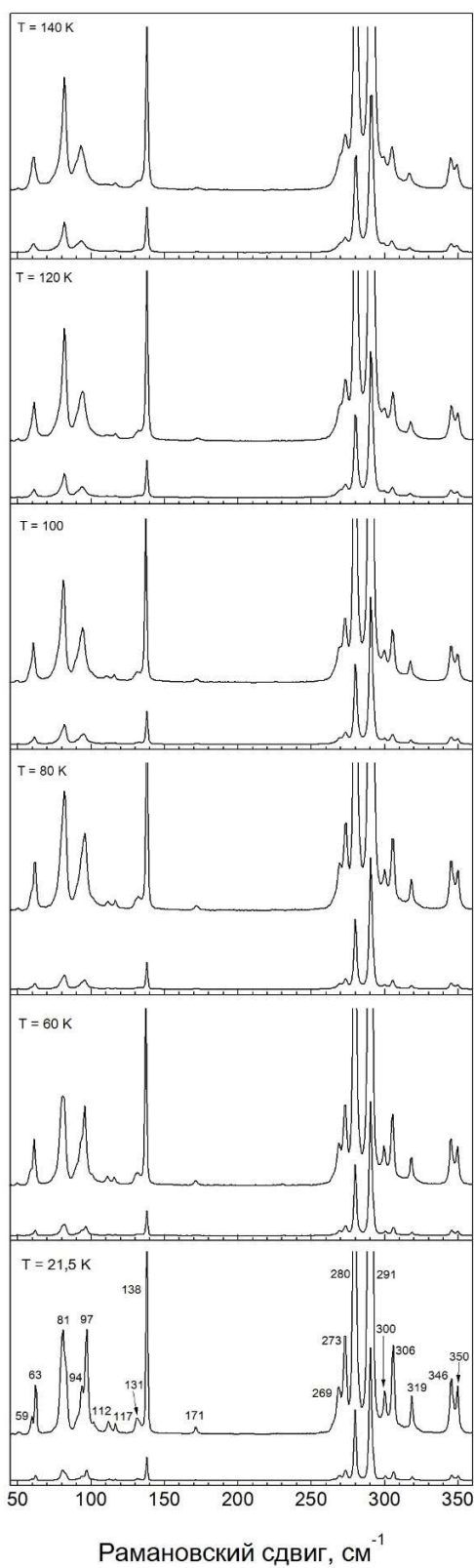


Рисунок 5.9 – Спектры КРС кристаллов TlInS_2 , легированных эрбием (N102), записанные при разных температурах

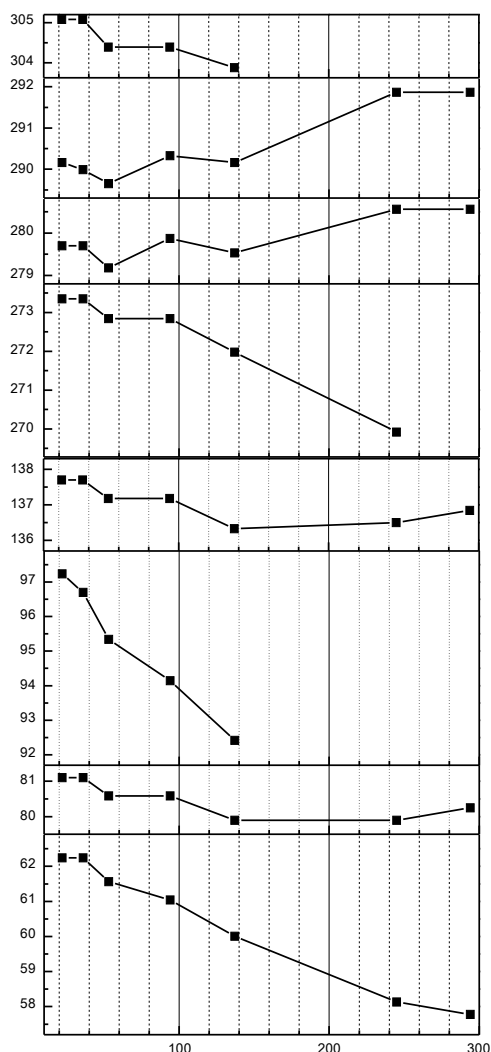


Рисунок 5.10 – Температурная зависимость отдельных линий спектра КРС для образца N96 (TlInS_2 <Ag, 0,2 %>)

Анализ спектров КРС при разных температурах не дал каких-то особенностей в области температур фазовых переходов, равно как и в других исследованных областях температур. Дополнительно было измерено положение линий КРС в зависимости от температуры. В связи с тем, что контур линий при низкой температуре формировался за счет не более чем 6-8 измеряемых точек, точное положение максимума линий находилось путем пик-фиттинговой обработки контура в предположении лоренцевой формы линии [129]. Результаты этих расчетов для одного из образцов представлены на рис.5.10.

Как видно из рисунка, такой параметр как положение линий спектра КРС также не может однозначно указать на наличие и положение фазовых переходов в исследуемой области температур. Аналогичные зависимости были получены и для других образцов.

Представляет интерес следующий полученный нами результат. Установка для рамановских исследований позволяет параллельно с рамановскими измерениями производить визуальное наблюдение и фотографирование участка поверхности образца, включающего область оптического возбуждения. На некоторых образцах нами была зафиксирована следующая последовательность событий, проиллюстрированная рисунком 5.11:

- рамановские измерения (30 секунд, оптическая мощность - 2 мВт в пятне диаметром ~ 5 мкм), которые велись через 20 К по мере охлаждения образца, от комнатной температуры до температуры 180 К, не приводили к образованию каких-либо следов на поверхности образца (рис. 5.11, а).
- При $T = 160$ К после воздействия лазерного луча на образце образовалось светлое пятно диаметром примерно в 10-12 раз больше, чем диаметр лазерного светового пятна во время измерения КРС (рис. 5.11, б). Это пятно, и другие таким же образом сформированные пятна оставались устойчивыми на протяжении всех дальнейших низкотемпературных экспериментов, они выдержали охлаждение до 21,5 К. После окончания экспериментов, при отогреве системы до комнатной температуры пятна исчезали.
- После охлаждения до 140 К и лазерного воздействия на поверхности образца также образовалось светлое пятно, но его диаметр был существенно меньше предыдущего (рис.5.11, в). При 120 К пятно было еще меньше (рис.5.11, г), при 100 К оно уже почти не наблюдалось.

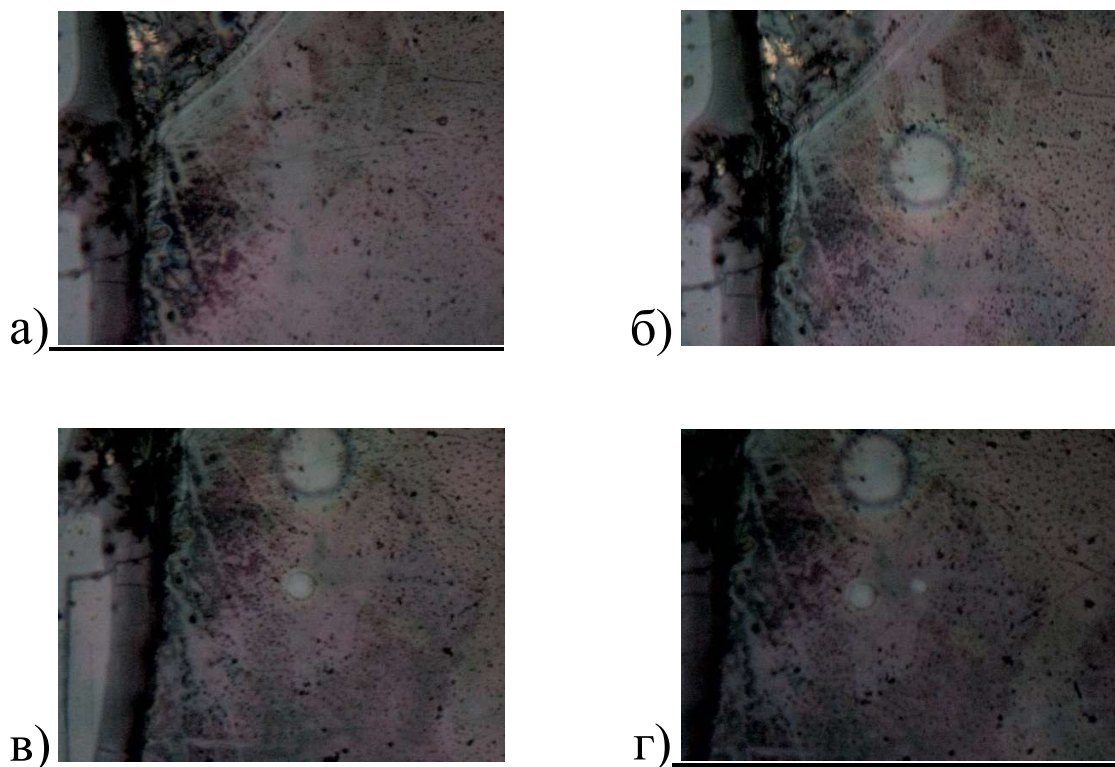


Рисунок 5.11 – Изображение поверхности образца $\text{TlGaSe}_2 <0.1\% \text{Tb}>$ после лазерного воздействия при температуре а) – 180 К; б) – 160 К; в) – 140 К; г) – 120 К.

Появление пятна, видимого в оптическом микроскопе, под действием мощного светового потока указывает на то, что в полупрозрачной матрице образовались центры рассеивания, центры окраски, или какие-нибудь иные структурные центры, т.е. произошел фотоиндуцированный структурный фазовый переход. Тот факт, что при понижении температуры диаметр появляющихся пятен уменьшался, свидетельствует о том, что наблюдаемый фотоиндуцируемый переход подобен обычному температурному переходу из низкотемпературной фазы в более высокотемпературную. Однако образовавшаяся фаза не является полным аналогом обычной температурной фазы, поскольку последующее от 160 К глубокое охлаждение не привело к трансформации этой фазы, и только нагрев до комнатной температуры привел к ее ликвидации.

5.4 Фотоэлектрические процессы

Измерение времени жизни неравновесных носителей заряда проводилось на кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 разной степени легирования по кинетике спада фотопроводимости [17].

На рис. 5.12 представлены кинетики спада концентрации неравновесных носителей заряда в кристаллах TlGaSe_2 , измеренные при 70 и 295 К. Как видно из рисунка, функция кинетика спада близка к гиперболической.

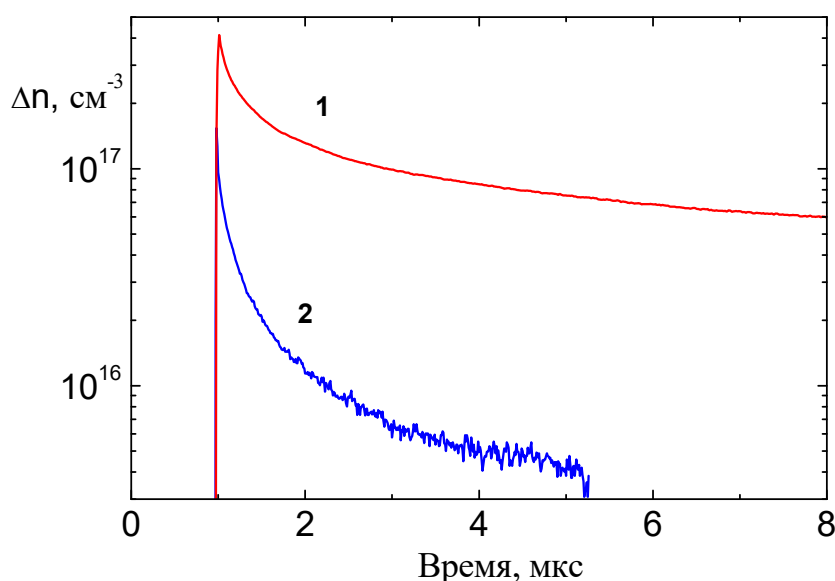


Рисунок 5.12 – Кинетики спада неравновесной проводимости образцов TlGaSe_2 при 70 К (1) и 295 К (2).

Рассчитанное из набора кинетик спада избыточной проводимости время жизни неравновесных носителей заряда, как функция неравновесной концентрации, показало, что время жизни неравновесных носителей заряда изменяется пропорционально Δn^2 при концентрациях свободных носителей заряда выше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что характерно для Оже-рекомбинации.

В области низкого уровня возбуждения ($\Delta n < 10^{16} \text{ см}^{-3}$) кинетика спада неравновесных носителей заряда дает значение времени жизни неравновесных носителей заряда 5-7 нс для 70 К и 10-15 мкс для 295 К.

Нами также исследовались релаксации неравновесных носителей заряда в специально легированных железом (0,1 ат. %) кристаллах TlGaSe_2 , представленные на рис. 5.13. Легирование образцов железом на порядок уменьшает время жизни носителей заряда до 0,65 мс при 70 К, (рис. 5.13,б) и до 2 мкс при 295 К и уровне возбуждения менее 10^{15} см^{-3} , (рис. 5.13,а), что свидетельствует о возникновении дополнительного канала рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью Fe. Однако на время жизни носителей заряда существенное влияние могут оказывать процессы, связанные с уровнем прилипания.

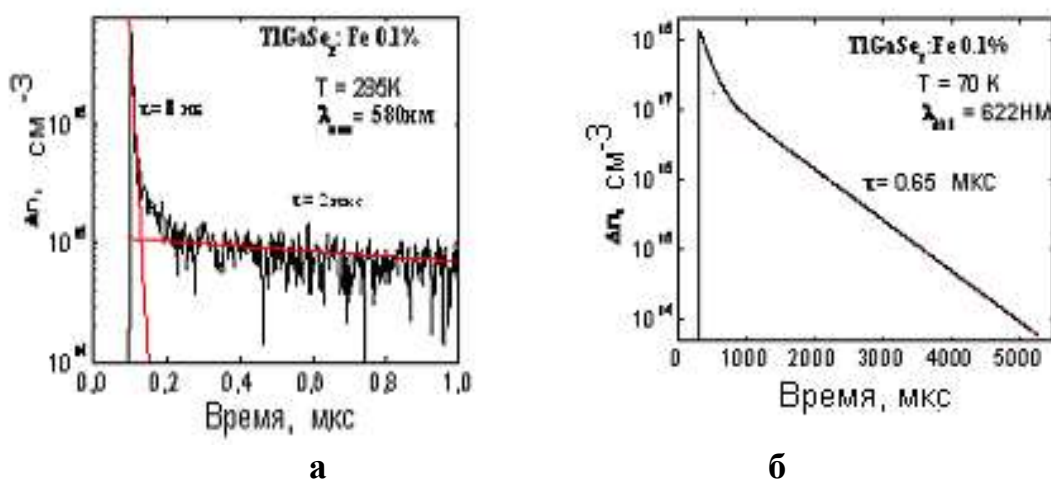


Рисунок 5.13 – Кинетики спада неравновесных носителей заряда в кристаллах TlGaSe_2 : а – для $T = 295 \text{ K}$; б – для $T = 70 \text{ K}$.

В этом случае увеличение концентрации неравновесных носителей заряда может привести к ограничению влияния центров прилипания. Этим и объясняется сильное уменьшение времени жизни носителей заряда до 8 нс в области возбуждения более $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре, (рис.5.13,а).

Отсутствие подобного процесса при 70 К, (см. рис. 5.13,б) можно объяснить необходимостью преодоления потенциального барьера дыркой, чтобы попасть на центр рекомбинации. При низкой температуре тепловой энергии носителей заряда для такого процесса недостаточно.

Таким образом, время жизни неравновесных носителей заряда в нелегированных кристаллах при высоких уровнях возбуждения ($> 10^{16} \text{ см}^{-3}$) определяется Оже-процессами, а при низких – рекомбинацией через локальные центры. При этом, легирование кристаллов TlGaSe_2 железом приводит к появлению дополнительных глубоких ловушек, являющихся эффективными центрами рекомбинации.

Кроме указанных измерений времени жизни неравновесных носителей заряда по кинетике спада фотопроводимости бесконтактным способом, время жизни также определялось методом нестационарного фототока при СВЧ зондировании [130, 131].

Результаты измерения времен жизни из начальных (быстрых) τ_1 и асимптотических (длинновременных) τ_2 компонент кинетик спада нестационарного фототока при длинах волн возбуждающего света 532 нм и 1064 нм в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 представлены на рис. 5.14 – 5.16.

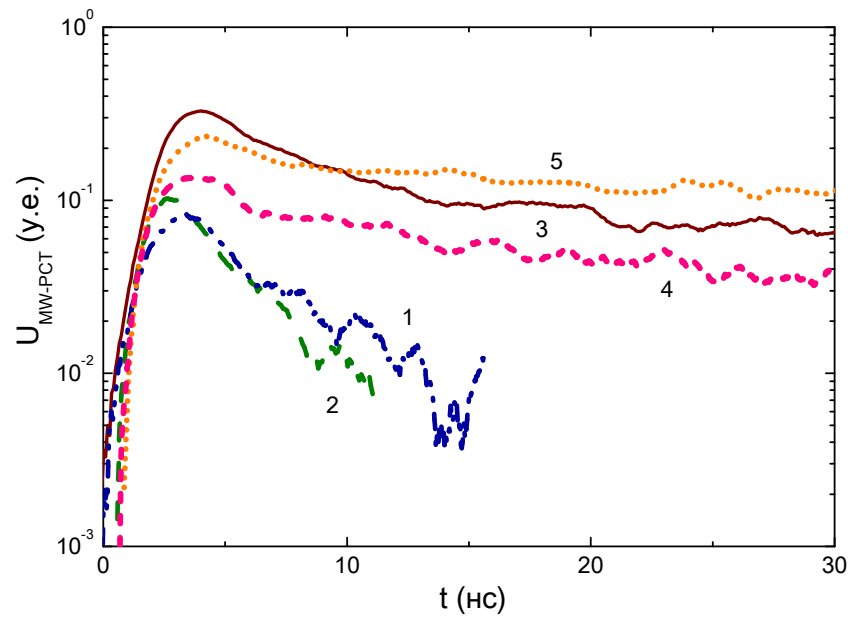


Рисунок 5.14 – Начальные компоненты кинетики спадов нестационарного фототока в кристаллах TlGaSe_2 , легированных бором (1), алюминием (2), серебром (3), тербием (4) и неодимом (5)

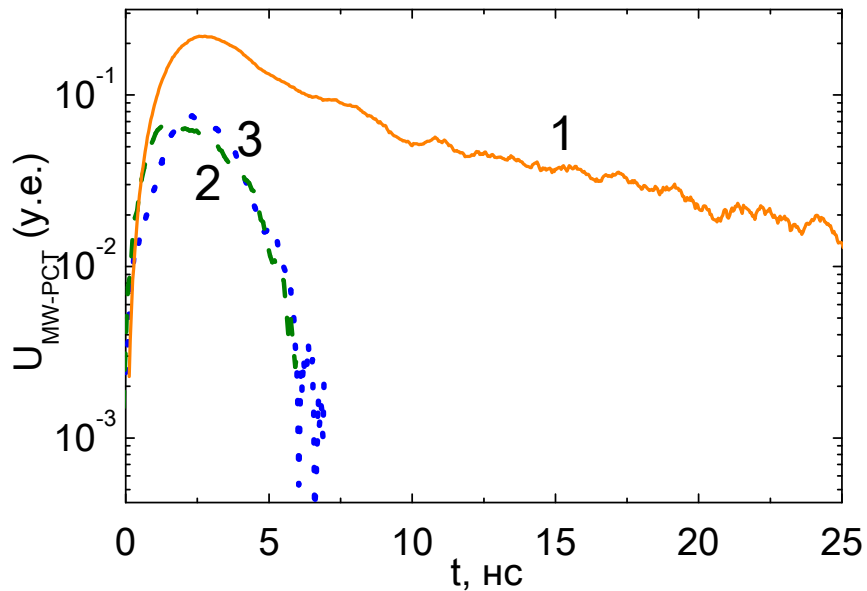


Рисунок 5.15 – Начальные компоненты кинетики спадов нестационарного фототока в кристаллах TlInS_2 , легированных бором (1), тербием (2) и эрбием (3)

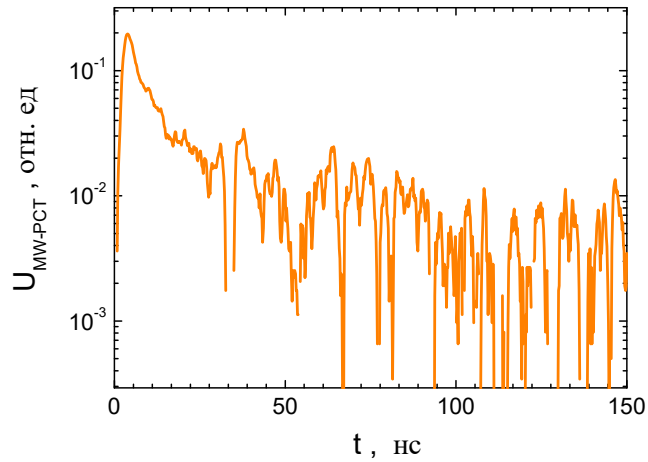


Рисунок 5.16 – Асимптотическая (долговременная) компонента спада неравновесной проводимости в TlInS_2 с примесью бора.

Основной причиной наличия длинновременного спада является присутствие в исследуемом материале центров прилипания носителей заряда.

Определенные на основе этих измерений нестационарные времена жизни носителей заряда приведены в табл.5.4.

Таблица 5.4 – Времена жизни носителей, определенные из кинетик спада нестационарного фототока при СВЧ зондировании

Элемент	Al	B	Tb	Ag	Nd	Er
TlGaSe_2						
τ_1 (нс)	3.8	5	5.5	11	11	-
τ_2 (нс)			7,3	380	9100	
TlInS_2						
τ_1 (нс)	-	5	1.2	-	-	0.8
τ_2 (нс)	-	30	-	-	-	-

В таблице 5.5 приведены параметры ловушек в TlInS_2 , легированном различными примесями согласно [132].

Таблица 5.5. Параметры ловушек [132] для TlInS_2 , легированного различными примесями.

Легирующая примесь	Интервал наблюдения, К	Энергия активации, эВ	Сечение захвата см^2
Tb, Er	100-120	0,21	$4,2 \cdot 10^{-13}$
B, Tb	114-130	0,23	$1,3 \cdot 10^{-13}$
B	133-157	0,33	$2,3 \cdot 10^{-11}$
B, Tb, Er	147-178	0,27	$1,2 \cdot 10^{-14}$
B	175-217	0,24	$3,5 \cdot 10^{-17}$
B	218-239	0,55	$1,2 \cdot 10^{-11}$
B	244-285	0,48	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Tb, Er	272-299	0,32	$1,4 \cdot 10^{-18}$

Анализируя данные таблиц 5.4 и 5.5, а также кинетики спадов неравновесной проводимости, можно сделать следующее заключение. В кристаллах TlInS_2 , легированных Er и Tb, наблюдаются дефекты с примерно одинаковыми энергетическими уровнями и наблюдаются близкие кинетики спада неравновесной проводимости и времена τ_1 равны 1,2 и 8 нс для TlInS_2 , легированного Tb и Er соответственно. При этом длинновременная компонента кинетики в данном типе кристаллов отсутствует. Для TlInS_2 , легированного бором, наблюдается более широкий спектр уровней дефектов, что и обуславливает наличие как быстрой, так медленной компоненты спада неравновесной проводимости.

Подводя итог измерениям времени жизни в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 можно констатировать, что рекомбинационные параметры легированных разными примесями образцов достаточно сильно различаются в зависимости от уровня возбуждения и легирующей примеси.

Время жизни неравновесных носителей заряда при высоких уровнях возбуждения ($> 10^{16} \text{ см}^{-3}$) определяется Оже-процессами, а при низких – рекомбина-

цией через локальные центры. При этом легирование кристаллов TlGaSe_2 железом приводит к появлению глубоких центров, являющихся эффективными каналами рекомбинации. В кристаллах TlInS_2 , легированных Er и Tb, идет рекомбинация через локальные центры. В кристаллах, легированных бором, помимо этого появляются достаточно эффективные центры прилипания природа которых пока неизвестна. Это может быть связано с возникновением доменных образований (автосолиитонов) вблизи фотостимулированного фазового перехода вследствие сильного взаимного влияния электронной и решеточной подсистем, проявляющееся в формировании мощных уровней прилипания [133].

Выводы по разделу 5

1. Обнаружено, что поляризационно зависящая фотолюминесценция с максимумом на длине волны 605 нм в кристаллах TlGaSe_2 , характерная для нелегированных кристаллов, сохраняется в кристаллах, легированных алюминием (0,1 %), неодимом (0,1 %) и бором (1 %), и гасится в кристаллах, легированных другими примесями. Подавление фотолюминесценции связывается с появлением эффективного канала безызлучательной рекомбинации через атомы примесей.

2. В спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов TlGaSe_2 , легированных бором (1 %), при возбуждении с торцевой стороны при комнатной температуре впервые обнаружена полоса 160 см^{-1} , относительная интенсивность которой определяется поляризацией возбуждающего излучения.

3. Измерения спектров пропускания и отражения образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 , и расчет ширины запрещенной зоны E_g показали, что при легировании примесями в обозначенных количествах сохраняет значения E_g , известные из литературных данных для нелегированных материалов.

4. Измерения кинетик спада фотопроводимости показало, что, легирование кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 различными примесями приводит к

- четкому проявлению различий высокого и низкого уровней возбуждения в кинетиках фотопроводимости;
- образованию примесных каналов рекомбинации, описываемых моделью Шокли-Рида-Холла, через примеси: эрбий, тербий, железо (глубокий центр);
- возникновению центров прилипания носителей заряда в кристаллах, легированных бором;
- уменьшению время жизни неравновесных носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 мкс при 295 К при легировании образцов TlGaSe_2 железом 0,1 % вследствие возникновения дополнительного канала рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа.

Это свидетельствует о том, что данные материалы следует рассматривать как обычные полупроводники, но наделенные дополнительно сегнетоэлектрическими свойствами, что открывает новые возможности для их применения в микро- и оптоэлектронике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие основные результаты:

1. В кристаллах TlGaSe_2 легированных железом (0,1-0,2 %), тербием (0,1 %), серебром (0,1-0,2 %), бором (< 1 %) в области температур 105 – 120 К установлено осциллирующее поведение температурных зависимостей электросопротивления, измеренных в режиме нагрева на постоянном токе, направленном параллельно плоскости скола образцов, и в диапазоне температур 105 – 150 К наличие максимума на температурных зависимостях $R_{\perp}(T)$, действительной и мнимой частей адмиттанса, которые можно приписать структурному фазовому переходу СФ-НСФ при температуре T_C .

2. В кристаллах TlGaSe_2 легированных железом (0,1-0,2 %), тербием (0,1 %), серебром (0,1-0,2 %), бором (< 1 %) в режиме нагрева в области температур 220-245 К наблюдаются аномалии температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе в виде максимума либо скачка, а также минимум на температурной зависимости действительной частей адмиттанса, которые обусловлены структурным фазовым переходом НСФ-СФ при температуре T_i .

3. На основании детального анализа температурных зависимостей проводимости на постоянном токе вдоль плоскостей наилучшего скола у легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 выявлен экспоненциальный характер электропереноса с энергиями активации порядка 250 эВ в низкотемпературной соизмеримой фазе (ниже T_C) и 40-50 мэВ для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше T_i).

4. Установлено, что проводимость на переменном токе высоко-температурной соизмеримой фазы (выше 250 К) поперек плоскости наилучшего скола легированных кристаллов TlGaSe_2 и TlInS_2 определяется прыжковым механизмом, что проявляется в сигмоидной форме кривых $\text{Re } G_{\perp}(f)$, а также частотной

зависимостью типа степенного закона Мотта, но с показателем степени, зависящим от частоты и меняющимся в диапазоне $0,2 < \alpha < 1,2$.

5. Впервые для реактивной части адмиттанса $\text{Im}G_{\perp}(f)$, измеренного поперек плоскостей наилучшего скола в легированных кристаллах TlGaSe_2 , обнаружен эффект отрицательной емкости для высокотемпературной соизмеримой фазы (выше 250 К) при частотах 1 – 10 МГц, означающий преобладание индуктивного вклада над емкостным.

6. Обнаружено, что поляризационно зависимая фотолюминесценция с максимумом на длине волны 605 нм в кристаллах TlGaSe_2 , характерная для нелегированных кристаллов, сохраняется в кристаллах, легированных алюминием (0,1 %), неодимом (0,1 %) и бором (1 %), и гасится в кристаллах, легированных другими примесями. Подавление фотолюминесценции связывается с появлением эффективного канала безызлучательной рекомбинации через атомы примесей. Это подтверждается и результатами исследований кинетик спада неравновесной фотопроводимости в данных кристаллах.

7. Установлено, что в спектрах КРС кристаллов TlGaSe_2 , легированных атомами бора (1 %) существует полоса 160 см^{-1} , не описанная в литературе, относительная интенсивность которой определяется геометрией опыта и поляризацией возбуждающего излучения. Показано, что другие спектры КРС этого материала, а также спектры TlInS_2 не претерпевают изменений вследствие легирования примесями (Al – 0,1 %; Tb – 0,1 %; Er – 0,1 %; для TlGaSe_2 и B – 3 %; Ag – 0,1 и 0,2 %; Nd – 0,1 %; Tb – 0,1%) в диапазоне температур 21.5 – 300 К. Показано также (из анализа, спектров пропускания и отражения), что при легировании примесями образцов TlGaSe_2 и TlInS_2 в количествах (Al – 0,1 %; B – 1 %; Tb – 0,1 %; Er – 0,1 % для TlGaSe_2 и B – 3 %; Ag – 0,1 и 0,2 %; Nd – 0,1 %; Tb – 0,1% для TlInS_2) значения E_g не претерпевают изменений по сравнению с нелегированными материалами.

8. Легирование образцов TlGaSe_2 железом 0,1 % на порядок уменьшает время жизни неравновесных носителей заряда до 0,65 нс при 70 К и до 2 пс при 295 К вследствие возникновения дополнительного канала рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors // J.Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. No 6. P. 3–31.
2. Фридкин В. М.: Сегнетоэлектрики - полупроводники. Монография. Серия: Физика полупроводников и полупроводниковых приборов. - М.: Наука, 1976. - 408 с.
3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики/ Г. А. Смоленский, В. А. Бокков, В. А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур [Отв. ред. и авт. предисл. Г. А. Смоленский]; АН СССР. Ин-т полупроводников. Ленинград: Наука. Ленингр. отд-ние, 1971. 476 с.
4. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс; Пер. с англ. под ред. В. В. Леманова, Г. А. Смоленского. - М. : Мир, 1981. - 736 с.
5. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высш.шк., 1986. 367 с.
6. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
7. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под редакцией А.С. Сигова. Москва, Энергоатомиздат, 2011. 174 с.
8. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства// Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 5. С. 843-848.
9. Ржанов А.В. Титанат бария — новый сегнетоэлектрик// УФН. 1949. Т. 38. С. 461–489.
10. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений// УФН. 1949. Т. 38. С. 490–525
11. Исаева Д.А., Матросов А.В., Рыбаков А.В., Шарапов Д.А. Перспективность применения титаната бария-стронция в интегральных микросхемах //

Успехи современного естествознания. – 2014. – № 5-1. – С. 229-230; URL: <http://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=33912> (дата обращения: 16.03.2021).].

12. Sheikholeslami A. and Gulak P. G. A survey of circuit innovations in ferroelectric random-access memories// *Proceedings of the IEEE*, vol. 88, no. 5, pp. 667-689, May 2000, doi: 10.1109/5.849164],

13. Титков И.Е., Пронин И.П., Машовец Д.В., Делимова Л.А., Линийчук И.А., Грехов И.В. Сегнетоэлектрический полевой транзистор на основе гетероструктуры $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 / SnO_2$ // ФТП. 2005, том 39, вып. 7. С. 890–894.]

14. Korolík O.V., Kaabi S.A.D., Gulbinas K., Mazanik N.V., Drozdov N.A., Grivickas V. Band edge photoluminescence of undoped and doped $TlInS_2$ layered crystals// *Journal of Luminescence*. 2017. Volume 187. July. P. 507-512.

15. Kaabi Dawood S.A., Fedotov A.K., Mammadov T.G., Zukowski P., Koltunowicz T.N., Saad A.M., Drozdov N.A. Admittance and Permittivity in Doped Layered $TlGaSe_2$ Single Crystals // *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 125. No. 6. P. 1267–1270.

16. Кааби С. А., Дроздов Н. А., Королик О. В. Оптическое поглощение и комбинационное рассеяние света в легированных кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 112-122. DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-112-122

17. Кааби Сабах Абед Давуд, Дроздов Н.А., Скрипаль Ал.В. Оптическое поглощение света в легированных кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ // // В сборнике: Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и нано-структурами, метаматериалами и био-объектами: Сборник статей седьмой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. А.В. Скрипаля.– Саратов: Изд-во «Саратовский источник» , 2020. – 180 с.: ил. ISBN 978-5-6044944-6-2. С. 39–42.

18. Кааби Сабах Абед Давуд, Дроздов Н.А., Скрипаль Ал.В. Оптическое поглощение света в легированных кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ // // В сборнике:

Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и нано-структурами, метаматериалами и био-объектами: Сборник статей седьмой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. А.В. Скрипаля.– Саратов: Изд-во «Саратовский источник» , 2020. – 180 с.: ил. ISBN 978-5-6044944-6-2. С. 39–42.

19. Drozdov N.A., Kaabi Sabah Abed Dawood, Mazanik A.V., Tivanov M.S., Korolik O.V., Fedotov A.K. Measurement of the light current-voltage characteristics of solar cells with non-standard illumination spectrum. 5th International Workshop on Teaching in Photovoltaics/ Prague, 25th – 26th March 2010, pp. 83-85.

20. Кааби Сабах Абед Давуд, Маммадов Т.Г., Федотов А.К., Ларькин А.В., Тиванов М.С. Прыжковая проводимость на переменном токе в легированных монокристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ // Вестник БГУ. Сер. 1. 2015. № 1, с. 26-31.– 2013.– Т. 22.– № 1.– С. 47–53.

21. Оптические свойства кристаллов $A^3B^3C^6_2$, легированных различными примесями / Сабах Абед Давуд Кааби, В. Гривицкас, Т. Г. Мамедов, Н. А. Дроздов, О. В. Королик, А. В. Мазаник, М. И. Тарасик, А. К. Федотов // Вестник БГУ, серия 1: Физ. Мат. Информ. – 2012. – № 2. – С. 63-65.

22. Kaabi Sabah Abed Dawood, Fedotov Alexander K., Mammadov Tofiq G., Tarasik Mariya I. Structure and Electrical Properties of Doped $TlGaSe_2$ and $TlInS_2$ Single Crystals// Azerbaijan Journal of Physics. – 2011. – Vol. 28, pp 27-30.

23. Kaabi S.A. Dawood, Mammadov T.G., Zhukowski P., Koltunowicz T.N., Saad A.M., Fedotov A.R., Drozdov N.F., Tarasik M.F. Hopping conductance in doped layered $TlGaSe_2$ single crystals// 8th International Conference NEET 2013 “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation”, Zakopane, Poland, June 18-21, 2013. P.30.

24. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Yes S. and v Schnering H.G. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides $TlGaS_2$,

TlGaSe₂, TlInS₂, and TlInSe₂ // Phys. Rev. B, 1982, v.26, No 6, 15 september, p. 3211-3221.

25. Gasanly N.M. Influence of Isomorphic Atom Substitution on Lattice Anisotropy of Thallium Dichalcogenide Layered Mixed Crystals // Acta Physica Polonica A, Vol. 110 (2006), No. 4, p. 471-477.

26. Hussein S. A., Nagat A. T.. On the preparation and electrical properties of thallium selenide monocrystals // Crystal Research and Technology, 1989, v.24, p. 283–289.

27. Allakhverdiev K.R., Mammadov T.G., Suleymanov R.A. and Gasanov N.Z. Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS₂, TlGaSe₂ and TlInS₂ // J. Phys.: Condens. Matter., 2003, v.15, p. 1291-1298.

28. Мустафаева С. Н. Высокочастотные диэлектрические измерения легированного монокристалла TlGaS₂<Cr> // Журнал радиоэлектроники, 2008, N8, с. 1-8.

29. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш. TlInS₂, легированный Cr и Mn – новый релаксорный сегнетоэлектрик // ФТТ, 2004, том 46, вып 10, с. 1852-1855.

30. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Горб, А.Н., Исаенко Г.Л. Особенности возникновения сегнетоэлектрической фазы в политипах кристаллов TlGaSe₂. // ФТТ, 2010, том 52, вып. 8, с.1610-1613.

31. Ozdemir S, Altındal S. Trapping levels in TlGaSe₂ single crystals // Journal of Alloys and Compounds, 2013, 566 p.108–111.

32. Gasanov N.Z., Seyidov Mir-Hasan Yu., Sadykhov R.Z., Seyidov F.M., Veliyev R.G., Asadov Yu.G., Kerimova E.M., Isayeva A.A., Huseynova K.M. Phase Transitions and their co-Existence in the TlGaSe₂ - TlCoS₂ System // Fizika, 2013, vol. XIX, №1, section: En, p.37-41.

33. Haniyas M, Anagnostopoulos A N, Kambas K, Spyridelis. Electrical and Optical properties of as-grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ single crystals // J. Mater. Res. Bull., 1992, v 27, p. 25-38.

34. Мадатов Р.С., Наджафов А.И., Мамедов В.С., Мамедов М.А. Электрические свойства соединения TlInS₂ гексагональной модификации // Азербайджанский журнал физико-математических и технических наук, физики и астрономии. 2005 №2, с. 120-122.

35. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М.. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂ // ФТТ, 1998, т. 40, № 4, с 612-615.

36. Мустафаева С.Н., Гасанов А.И., Керимова Э.М., Керимов Р.Н. Прыжковая проводимость в слоистых монокристаллах TlGa_{0.99}Fe_{0.01}Se₂ // Азербайджанский журнал «Известия Академии Наук Азербайджана» Физические, математические и технические науки, 2003, № 5 (I), с.117-119.)

37. Мустафаева С.Н, Керимова Э.М., Джаббарлы А.И. Проводимость по локализованным состояниям в монокристалле твердого раствора TlGa_{0.5}Fe_{0.5}Se₂// ФТТ, 2005, т.47, вып. 2, с.208-209.

38. Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A. Аномалии электрофизических тепловых упругих свойств слоистого сегнетоэлектрика-полупроводника TlGaSe₂: неустойчивость в электронной подсистеме // ФТТ, 2008, т. 50, вып. 7, с. 1169-1176.

39. Мустафаева С. Н. Диэлектрические свойства монокристаллов TlGa_{1-x}Fe_xSe₂ в переменных электрических полях // Журнал радиоэлектроники, 2008, № 5, с. 1-11.

40. Mott, N. F., Davis, E. A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials, 2nd edn, Oxford Univ. Press, Oxford, 1979.

41. Мустафаева С. Н. Высокочастотные диэлектрические измерения легированного монокристалла $TlGaS_2<Cr>$ // Журнал радиоэлектроники, 2008, №8, с. 1-8.

42. Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Бабаев С.С., Мамедов Т.Г., Наджафов А.И., Шарифов Г.М. Фотодиэлектрический эффект в $TlInS_2$, активированном примесью La // ФТТ, 2009, том 51, вып. 2, с.250-255

43. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш. $TlInS_2$, легированный Cr и Mn – новый релаксорный сегнетоэлектрик // ФТТ, 2004, том 46, вып 10, с. 1852-1855.

44. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Сафаров Г.Р., Садыхов И.Ш. Сегнетоэлектрические свойства интеркалированных серебром кристаллов $TlGaSe_2$ // Азербайджанский журнал Fizika, 2007, том.13, № 1-2, с. 317-319.

45. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Горб, А.Н., Исаенко Г.Л. Особенности возникновения сегнетоэлектрической фазы в политипах кристаллов $TlGaSe_2$ // ФТТ, 2010, том 52, вып. 8, с.1610-1613.

46. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики М.: Наука, 1975, 680 с.

47. Алыев В.П., Бабаев С.С., Мамедов Т.Г., Сеидов Мир–Гасан Ю., Сулейманов Р.А., Михайлов Ф.А. Сдвиг температур фазовых переходов в сегнетоэлектриках – полупроводниках $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ в результате их изотермической выдержки в несоизмеримой фазе // Труды Азербайджанской академии наук. Серия физико-математических наук, физики и астрономии, 2004, № 2, с.3-14.

48. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Исаенко Г.Л. Н.Б.Степанищев Н.Б. Особенности фазовых превращений политипов моноклинной модификации $TlInS_2$ // Неорганические материалы, 2009, т.45, №1, с.3 – 8.

49. Salehli Ferid, Bakis Yakup, Seyidov MirHasan Yu, Suleymanov Rauf A. Dielectric spectroscopy and nonequilibrium phase transitions in $TlGaSe_2$ layered crystals // Semicond. Sci. Technol. 2007, v.22 p. 843–850.

50. Seyidov MirHasan Yu., Suleymanov Rauf A., Mammadov Tofiq G., Fedotov Aleksandr K., Babayev Sardar S., Sharifov Galib M. Charged Defects as an Origin of the Memory Effect in Incommensurate Phase of TlInS_2 Ferroelectric–Semiconductors // Japanese Journal of Applied Physics, 2011, v.50, p. 05FD07-1, 05FD07-2.

51. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Исаенко Г.Л., Степанищев Н.Б. Влияние политипии на структурные фазовые превращения в кристаллах TlGaSe_2 // Физика твердого тела, 2009, том 51, вып. 11, с. 2229-2232.

52. Salnik A., Gololobov Yu. P. & Borovoy N. A. The Incommensurate Phase Transformation in TlInS_2 Ferroelectric// Ferroelectrics, 2015. V. 484: 1, 62-68, DOI: 10.1080/00150193.2015.1059716

53. Гриднев С.А. Сюрпризы несоизмерной фазы в сегнетоэлектриках// Природа, 2003, №8, с.52-58.

54. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Прохоров А.М., Алиев Р.А., Аллахвердиев К.Р. Сегнетоэлектрическая мягкая мода в полупроводниковом кристалле TlGaSe_2 // Письма в ЖЭТФ 1983, том 37, с. 517-520.

55. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Сардарлы Р.М. Расщепление мягкой моды в кристалле TlGaSe_2 // Письма в ЖЭТФ, 1984, том 39, вып. 7, с. 293-295.

56. Копаев Ю.В., Тугушев В.В. Взаимодействие света с торoidalными колебаниями в полярных кристаллах // Письма в ЖЭТФ, 1985, том 41, вып. 8, с. 320-322.

57. Абдуллаева С.Г., Мамедов Н.Т., Мамедов Ш.С., Мустафаев Ф.А. Фазовые переходы в слоистых халькогенидах со структурой TlGaSe_2 // Неорган. материалы, 1989, том 25, вып.11, с. 1862-1865.

58. Абдуллаева С.Г., Мамедов Н.Т., Мамедов Ш.С., Мустафаев Ф.А. Осцилляции пропускания в несоизмерной фазе TlGaSe_2 // ФТТ, 1987, том 29, вып. 10, с. 3147-3149.

59. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Рамазанзаде В.А. Модифицирование спектров фототока монокристаллов TlInS_2 при интеркаляции // Неорганические материалы. РАН. 1995. Т. 31. № 3. С. 318 – 320.

60. Kozlova O.A., Lyskouski V.V., Nelayev V.V. Electronic Properties of Ternary Compounds with Vacancy Clusters: ab initio Simulation // Materials Physics and Mechanics, 2012, 13, p.124-129.

61. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М. Влияние состава кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний. // ФТТ, 2013, том 55, вып. 12, с.2346-2350.

62. Şentürk E., Tümbek L., Mikailov F. A. Dielectric properties of thallium gallium diselenide layered crystal in the incommensurate phase // Cryst. Res. Technol. 2005, v.40, No. 9, p. 901–904.

63. Seyidov MirHasan Yu., Suleymanov Rauf A., Yakar Emin, Sahin Yasin, Acikgoz Muhammed. Memory effect and new polarized state in the incommensurate phase of TlGaSe_2 ferroelectric – semiconductor // Journal of Applied Physics, 2011, v.110, p. 013529-1 - 013529-9

64. Sardarly R.M., Samedov O.A., Sadykhov I.Sh., Mardukhaeva E.I. and Gabidov T.A. // Ferroelectricity and polytypism in TlGaSe_2 crystals // Solid State Communications, 1991, vol. 77, No 6, p. 453-455.

65. Сеидов Мир-Гасан Ю., Сулейманов Р.А., Хамоев Р. Электронные состояния и фазовый переход в приповерхностном слое в сегнетоэлектрике-полупроводнике TlGaSe_2 // Физика твердого тела, 2006, т. 48, вып.7,с. 1270-1273.

66. Агладзе Н.И., Антанюк Б.П., Бурлаков В.М., Виноградов Е.А., Жижин Г.Н. Структурный фазовый переход в приповерхностном слое // ФТТ, 1981, том 23, № 11, с. 3289-3298.

67. Мамин Р.Ф., Мигачев С.А., Садыков М.Ф., Лунев И.В., Изотов В.В., Гусев Ю.А., Фотостимулированные явления в релаксорах// Письма в ЖЭТФ. 2003, том 78, вып. 11, с. 1232-1236.

68. Van den Brink J. and Khomskii D.I., Multiferroicity due to charge ordering // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2008, vol. 20. p. 1-12/

69. Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TlGaSe_2 при низких температурах // *ФТТ*, 1988, т.40, № 7, с.1328-1331.

70. McMorro D.F., Cowley R.A., Hattont P.D., Banys J. The structure of the paraelectric and incommensurate phases of TlGaSe_2 // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1990, v.2, p. 3699-3712.

71. Babaev S.S., Basaran E., Mammadov T.G., Mikailov F. A., Salehli F.M., Seyidov MirHasan Yu., Suleymanov R.A. The effect of impurities on the phase transitions in the ferroelectric semiconductors TlInS_2 and TlGaSe_2 // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2005, v.17, p. 1985–1993.

72. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Исаенко Г.Л., Степанищев Н.Б. Влияние политипии на структурные фазовые превращения в кристаллах TlGaSe_2 // *Физика твердого тела*, 2009, том 51, вып. 11, с. 2229-2232.

73. Алекперов Э. Ш. Исследование нанотолщинных твердых растворов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ и $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ // *Азербайджанская Национальная Академия Наук Серия физико-математических наук, физики и астрономии*, 2006, № 2, с119-122.

74. Керимова Э.М., Велиев Р.Г., Сеидов Мир-Гасан Ю., Гасанов Н.З., Сеидов Ф.М., Садыхов Р.З., Исаева А.А. Фазовые соотношения и магнетодиэлектрические свойства фаз в системах TlInS_2 - TlFeS_2 , TlInS_2 - TlFeSe_2 // *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2009»*, 20-23 октября 2009 г., Минск, том 2, с. 130-132.

75. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Алиев В.А. Диэлектрические свойства и фазовые переходы в кристаллах твердых растворов $\text{TlInS}_x\text{Se}_{2-x}$. // *Физика твердого тела*, 2012, том 54, вып. 3, с. 581-584.

76. Abay B., Güder H.S., Efeoğlu H., Yoğurtçu Y.K. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach - Martienssen's tail in the absorption spectra of

the layered semiconductor $\text{Tl}_2\text{GaInSe}_4$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, v.62, p. 747-752.

77. Gürbulak Bekir, Yildirim Muhammet, Ateş Aytunç, Tüzemen Sehabattin, Yoğurtçu Yahya Kemal. The Absorption Properties of p-Type $\text{TlIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ and TlGaSe_2 . // Turk. J. Phy., 2000, v.24, p. 49-61.

78. El-Nahass M. M., Sallam M. M. Optical and Photoelectric Properties of TlInS_2 Layered Single Crystals // Egypt. J. Solids, 2008, Vol. 31, No. 1, p.31-44.

79. Goksen K., Gasanly N.M., Ozkan H. Optical Absorption and Reflection Studies of $\text{Tl}_4\text{InGa}_3\text{S}_8$ Layered Single Crystals // Acta Physica Polonica A, 2007, Vol. 112, No. 1, p. 93-100.

80. Керимова Э.М., Пашаев А.М. Воздействие внешних факторов на физические свойства низкоразмерных полупроводниковых соединений типа $\text{AIIIВIIIС}_2^{\text{VI}}$ и твердых растворов на их основе, включающих переходные металлы и редкоземельные элементы // Международная Конференция “Fizika-2005”, № 232, с.872-874.

81. Годжаев Э.М., Аллахъяров Э.А., Османова С.С., Халилова Х.С. Электрофизические свойства твердых растворов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.09$) // Неорганические материалы, 2009, т.45, №6, с.668-672.

82. Seyidov Mirhasan Yu., Suleymanov Rauf A., Salehli Ferid, Мамедов Т.Г., Хамоев Р.А. Динамика решетки. Фазовые переходы и концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе твердых растворов $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ // Азербайджанская Национальная Академия Наук. Серия физико-математических наук, физики и астрономии, 2009, № 5, с. 3-19.

83. Gürbulak B and Duman S. Urbach tail and optical characterization of gadolinium-doped TlGaSe_2 single crystals // Phys. Scr. 2008, vol. 77, p. 025702 (6pp).

84. Abdullayev N.A., Mammadov T.G., Suleymanov R.A.. Negative thermal expansion in the layered semiconductor TlGaSe_2 // Phys. Stat. Sol. (b), 2005, v. 242, No. 5, p. 983–989.

85. Плющ О. Б., Шелег А.У. Политипизм и фазовые переходы в кристаллах TlInS_2 и TlGaSe_2 // Кристаллография. 1999, том 44. № 5. с. 873–877.

86. Илизавский Ю.В., Стернин В.М., Сулейманов Р.А., Салаев Ф.М., Сеидов М.Ю. Ультразвуковые исследования фазовых переходов в слоистых кристаллах TlInS_2 и TlGaSe_2 // ФТТ, 1991, том 33, № 1 стр. 104-109.

87. Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Салаев Ф.М.. Упругие свойства слоистых TlInS_2 и TlGaSe_2 // ФТТ, 1991, том 33, № 6, с. 1797-1800.

88. Yamamoto N., Mamedov N., Shinohara T. Visualization of light dispersion and structural phase transitions with light figures // J. Cryst. Growth., 2002, vol. 237, p. 2023-2027.

89. Аллахвердиев К.Р., Ахмед-заде Н.Д., Мамедов Т.Г., Мамедов Т.С., Сеидов М.-Г.Ю. Особенности поведения слоистых кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 вблизи фазовых переходов в постоянном электрическом поле // Физика Низких Температур, 2000, том 26, с. 76-83.

90. Aliyev V.P., Babayev S.S., Mammadov T.G., Seyidov M.-H.Yu., Suluymanov R.A.. Memory effect in ferroelectric-semiconductor with incommensurate phase TlGaSe_2 // Solid State Commun., 2003, Vol.,128, p.25-28.

91. Allakhverdiev K., Sardarly R., Wondre F. and Ryan J.F. Raman and Infrared Spectra of TlGaSe_2 // Phys. Stat. Sol. (b), 1978, vol. 88, p. k5-k9.

92. Сырбу Н.Н., Нойманн Х., Собоotta Х., Риеде В. Давыдовские мультиплеты колебательных спектров и эффективные ионные заряды в кристаллах TlInS_2 , TlGaSe_2 // ФТП, 1993, том 27, вып. 1, с. 41-55.

93. Allakhverdiev K.R., Babaev S.S., Tagiev M.M., and Shirinov M.M. Low-Temperature IR and Raman Scattering Spectra of TlInS_2 , Layered Crystal // Phys. Stat. Sol. (b), 1989, vol. 152, p. 317-327.

94. Allakwerdiev K. R., Aldzanov M. A., Mamedov T. G., and Salaev E. Yu. Anomalous behaviour of the Urbach edge and phase transitions in TlGaSe_2 // Solid State Commun., 1986, vol. 58, Issue 5, p. 295-297.

95. Yuksek N. S., Gasanly N. M., Aydinli A. Anharmonic line shift and linewidth of the Raman modes in TlInS_2 layered crystals // *J. Raman Spectrosc.*, 2004, vol. 35, p. 55–60
96. Paucar Raul, Harada Kazuki, Matsumoto Ryoya, Wakita Kazuki, Shim YongGu, Alekperov Oktay, and Mamedov Nazim. Phase transition and Raman-active modes in TlInS_2 // *Phys. Status Solidi C*, 2013, vol. 10, No. 7–8, p. 1132–1135
97. Медведева, З.С. Халькогениды элементов III^B подгруппы периодической системы / М.: Наука, 1968. – 216 с.
98. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе/ Н.Х. Абрикосов [и др.] – М.: Наука, 1975. – 219 с.
99. Лодиз Р. Рост кристаллов / М.: Мир, 1974. – 540 с.
100. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам/ Под.ред. Шалимовой К.В. – М.: Высшая школа, 1968. – 464 с.
101. Абдурагимов, Г.А. Влияние формы тигля на фронт кристаллизации/ Г.А. Абдурагимов, Е.М. Вишняков, К.Р. Курбанов// *Изв. АН СССР. Неорг. Материалы.* – 1978. – Т.14, № 10. – С.1765-1768.
102. Linnros J. and Grivickas V. In *Methods in Materials Research*, ed. E.N.Kaufmann, (J. Wiley and Sons, 2000) p. 2b.2.1-31.
103. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Шевцова В.В. Диэлектрические характеристики и фазовые переходы в твердых растворах $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$. // *ФТТ*, 2012, том 54, вып. 3, с.567-570.
104. Шелег А.У., Плющ О.Б., Алиев В.А. Рентгенографические исследования несоизмеримой фазы в кристаллах TlInS_2 // *ФТТ*, 1994, том 36, вып. 1, с. 226-230.
105. Сулейманов Р.А., Сеидов М.Ю., Микаилов Ф.А. Модель последовательности структурных фазовых превращений в слоистом кристалле TlInS_2 // *ФТТ*, 1993, том 35, вып. 2, с. 348-354.

106. Senturk E., Tumbek L., Mikailov F.A., Salehli F. Dielectric relaxation in ferroelectric TlInS₂ layered crystals within metastable chaotic state // Cryst. Res. Technol. 2007, vol. 42, No. 6, p. 626–630

107. Mikailov F.A. Time-dependent dielectric behaviour in incommensurate TlInS₂ crystal // Cryst.Res.Technol., 2009, vol. 44, No 1, p -82-86

108. Гаджиев Б.Р., Сеидов Ю., Абдурахманов В.Р.. Несоизмеримо-несоизмеримый фазовый переход в последовательности структурных фазовых превращений в слоистом кристалле TlInS₂ // ФТТ, 1996, том 38, вып 1, стр 3-13.

109. Salayev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A. Dielectric properties and metastable states in ferroelectric TlInS₂ crystals // Ferroelectrics., 1992, vol. 131 (1-4), p. 163-167.

110. А.К.Абиев, Н.А.Бахышов, М.С.Гаджиев. Поведение петель диэлектрического гистерезиса в области фазовых переходов в TlGaSe₂ // Известия вузов. Физика. 1989, том 12, с.84-86.

111. Şenturk E., Tumbek L., Salehli F., and Mikailov F. A. Incommensurate phase properties of TlGaSe₂ layered crystals // Cryst. Res. Technol. 2005, vol 40, No. 3, p 248–252.

112. Mikailov F.A., Basaran E., Entu E. S., Mbek L.Tu., Mammadov T.G. and Aliev V.P., Phase transitions and metastable states in TlGaSe₂ // Phase Transitions, 2003, vol. 76, p. 1057–1064.

113. Mikailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G., Seyidov M.Yu., Senturk E. Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of TlInS₂ // Physica B, 2003, vol. 334, p. 13–20.

114. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Kolasik M., Larkin A.V., Fedotova J. A., Fedotov A. K., Komarov F. F., Vlasukova L.A., A model of hopping recharging and its verification for nanostructures formed by the ion techniques // Przegląd Elektrotechniczny, 2008, vol. 84, No. 3, p. 247–249.

115. Zukowski P., Koltunowicz T., Partyka J., Wegierek P., Komarov F. F., Mironov A. M., Butkievith N., and Freik D. Dielectric properties and model of hopping conductivity of GaAs irradiated by H⁺ ions // *Vacuum*, 2007, vol. 81, No. 10, p. 1137–1140.

116. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Fedotova Yu.A., Larkin A.V., Hopping conductivity of metal–dielectric nanocomposites produced by means of magnetron sputtering with the application of oxygen and argon ions // *Vacuum*, 2009, vol. 83, No. Supplement 1, p. S280–S283.

117. Efros A.L., Shklovski B.I. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold // *Phys. Stat. Solid. B*. 1976, vol. 76, p 475-485.

118. Мустафаева С.Н. Прыжковая проводимость в монокристаллах p-GaSe на постоянном токе // *Неорганические материалы. РАН*. 1994, том. 30, № 5, с. 619 – 621.

119. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Анизотропия прыжковой проводимости в монокристаллах TlGaSe₂ // *ФТТ*, 1998, том 40, с. 48 – 51.

120. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1967, 74 с.

121. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Садыхов И.Ш., Зейналова Э.А., Сардарлы Т.Ю. Сегнетоэлектрические и электрические свойства интеркалированных Ag кристаллов TlInS₂ // *Материалы Международной конференции «Физика-2005»*, 7-9 июня 2005 года, Баку, Азербайджан, с. 396-400.

122. Сардарлы Р.М. Колебательные спектры соединений A³B³ и A³B³C⁶₂. Элм, Баку, 2004, 225 с.

123. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников*. 1998, том 32, № 1, с.3-18.

124. Grivickas V., Gulbinas K., Gavryushin V., Vikbajevs V., Korolik O.V., Mazanik A.V., Fedotov A.K. Room-temperature photoluminescence in

quasi-2D TlGaSe₂ and TlInS₂ semiconductors // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2014. – **Vol. 8, Iss. 7**. – P. 639–642.

125. Gulbinas K., Grivickas V., Gavryushin V. Anisotropy of band gap absorption in TlGaSe₂ semiconductor by ferroelectric phase transformation // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – P. 242107.

126. Karotki A.V., Sheleg A.U., Shevtsova V.V., Mudryi A.V., Mustafaeva S.N., Kerimova E.M. Optical properties of thallium indium disulfide (TlInS₂) single crystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 79, No. 3. – p. 398 – 403.

127. Gasanly N.M., Goncharov A.F., Melnik N.N., Ragimov A.S., and Tagirov V.I. Optical Phonons and Structure of TlGaSe₂, TlGaS₂, and TlInS₂ Layer Single Crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, vol. 116, p. 427.

128. Либерман А.Б., Царевский С.С., Зюзин Н.А. Фотоиндуцированный структурный переход в монокристалле Pb_{0,2}Sn_{0,8}S // *Физика твердого тела*, 1996, том 38, № 5, с. 1596-1597

129. Танасюк Д.А., Горностаева С.И., Ермаков В.И. Обработка оптических спектров поглощения и анализ составляющих полос на форму линии по Гауссу и Лоренцу // *Электронный научный журнал «Исследовано в России»* <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/212.pdf>, с. 218-222

130. Gaubas E. Transient absorption techniques for investigation of recombination properties in semiconductor materials. *Lith. Journ. Phys.* vol. 43 (2003) 145-165.

131. Gaubas E., Bauža M., Vaitkus J., Li Z., Härkönen J. and Fretwurst E. Study of carrier recombination and trapping processes in the γ -rays and proton irradiated silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, Vol. 552 pp. 66-70 (2005).

132. Odrinsky A.P., Seydov Yu., Hasan Mir, Mammadov T.G. PICTS-спектроскопия глубокоуровневых центров кристалла-сегнетоэлектрика-полупроводника TlInS₂ // *Сборник научных трудов IV Международной конференции*

«Материалы и структуры современной электроники». Минск, 23-24 декабря 2010, с.105-108

133. Мамин Р.Ф. Новый вид доменной структуры вблизи фотостимулированного фазового перехода, автосолитоны // Письма в ЖЭТФ, 1994, том 60, вып. 1, с.51-55

Автор выражает глубокую благодарность доценту Белорусского государственного университета Дроздову Николаю Александровичу.