

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Ee, 72.20.Fr, 72.20.Ht

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ TlInTe_2 ОБЛУЧЕННЫХ γ – КВАНТАМИ

**Р.М.САРДАРЛЫ*, О.А.САМЕДОВ*, Р.Ш.АГАЕВА*,
Д.Г.ДЖАББАРОВ**, Ф.Т.САЛМАНОВ*, И.М.АЛИЕВ**,
М.М.СЕИДОВ***

**Институт Радиационных Проблем
Национальной Академии Наук Азербайджана,
**Бакинский Государственный Университет
sardarli@yahoo.com*

Исследования температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь на кристаллах TlInTe_2 облученных γ - квантами, показали, что с ростом дозы облучения, максимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь смещается к более высоким температурам. Определена энергия активации перескока $W^{\alpha(D=0)}=0.5$ эВ и $W^{\alpha(D=50\text{Mrad})}=0.37$ эВ, его частота колебаний ($\nu=2 \cdot 10^{12}$ Гц ($D=0$ Mrad) и $\nu=10^{11}$ Гц ($D=50$ Mrad)), которые попадают в частотную область фононных мод колебательного спектра этого кристалла. Показано, что в кристалле TlInTe_2 , после облучения дозой в 50 Mrad, электропроводность растет в 6 раза по сравнению с исходными значениями.

Ключевые слова: диэлектрическая релаксация, тангенс угла диэлектрических потерь, энергия активации, электропроводность

Тройное соединение TlInTe_2 является структурным аналогом селенида таллия (TlSe) и кристаллизуется в объемно-центрированной тетрагональной решетке (пространственная группа $I4/mcm$) с параметрами: $a=8,075$ Å; $b=6,874$ Å; $Z=4$; $d_p=7,098$ г/см³ [1]. Это слабо изученный представитель тройных аналогов селенида таллия.

Исходя из соображений химической связи, формулу соединения TlInTe_2 можно записать в виде $\text{Tl}^+(\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$. В этом соединении, ионы In^{3+} и их ближайшее тетраэдрическое окружение состоящее из четырех ионов Te^{2-} , образуют отрицательно заряженные цепи - Te_2^{2-} - In^{3+} - Te_2^{2-} - вдоль тетрагональной оси C . Одновалентные ионы Tl^+ локализуются ме-

жду четырьмя цепочками и при этом имеют октаэдрическое окружение из восьми ионов Te^{2-} .

В предыдущих публикациях [2-8] было показано, что в кристаллах TlInTe_2 и TlGaTe_2 выше температуры 300 К проводимость носит преимущественно ионный (суперионный) характер. Было установлено, что ответственным за суперионную проводимость являются ионы Tl^+ диффундирующие по вакансиям в подрешетке таллия между наночастицами (nanorods) $\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-}$ и $(\text{Ga}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$. Был установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Релаксаторами в кристаллах TlInTe_2 и TlGaTe_2 , при переходе в суперионное состояние, по нашей версии, являются диполи Tl^+ - цепочки $\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-}$, $(\text{Ga}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$ и, возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки ионы Tl^+ , которые перескакивают из одного локализованного состояния на другое. Обнаружен эффект индуцированного полем перехода кристаллов TlInTe_2 и TlGaTe_2 в суперионное состояние.

В представленной работе исследованы особенности поведения температурных зависимостей электропроводности $\sigma(T)$, тангенса угла потери $\text{tg}\delta(T)$ и эффект переключения в кристаллах TlInTe_2 подвергнутых γ - облучению дозой в 50Mrad.

Методика эксперимента

Образцы соединения TlInTe_2 синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99,99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Для измерений температурных зависимостей электропроводности кристаллов TlInTe_2 были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса E7-25 в интервале температур 100÷450К. После предварительных измерений $\text{tg}\delta(T)$ и $\epsilon(T)$ образцы подвергались воздействию γ -облучения от стандартного источника излучения Co^{60} . Доза облучения накапливалась постепенно в каждом из исследованных образцов посредством последовательных экспозиций γ - воздействия до величины 50 Mrad.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1(а и b) приводятся температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристалла TlInTe_2 при разных частотах (а- 0 Mrad; b- 50 Mrad).

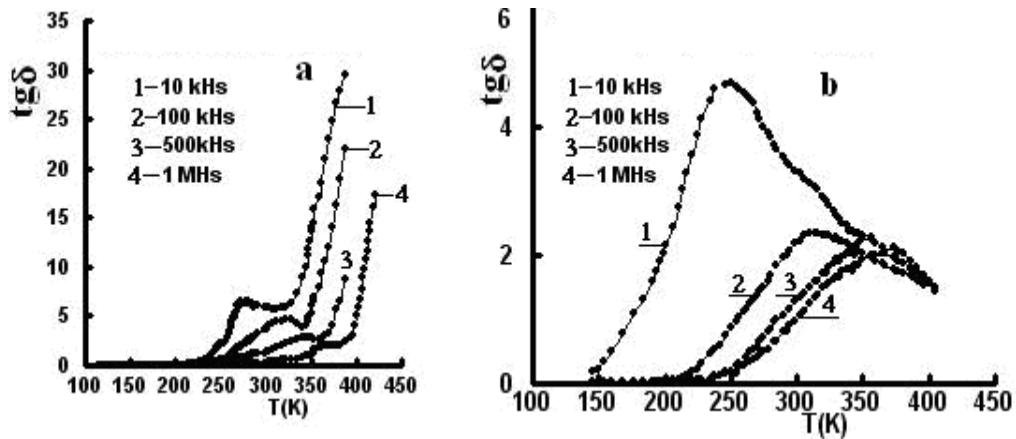


Рис.1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристалла TIInTe₂ при разных частотах (а- 0 Mrad; б- 50 Mrad).

Как видно из рис.1(а и б), с ростом частоты измерительного поля, максимальные значения зависимостей $\text{tg}\delta(T)$ смещаются к более высоким температурам, а величина в максимуме $\text{tg}\delta$ падает. Температурно-частотные характеристики тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(\nu, T)$ имеют явно выраженные особенности, характерные для релаксационных процессов дебаевского типа во всей исследуемой области температур. Последнее предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов.

Для описания релаксационного пика тангенса угла диэлектрических потерь удобно воспользоваться моделью осциллятора с большим затуханием [9,10]. Модель рассматривает перемещения n частиц с зарядом e в потенциальных ямах с расстоянием между их минимумами a и высотой барьера E . Собственная частота колебаний частицы в яме ν является частотой колебания, при которой возможны перескоки через потенциальный барьер, эта частота много меньшей частоты перескоков частицы между минимумами ($2\nu e^{-W/kT}$).

Теоретическое рассмотрение показывает [9], что релаксационному максимуму ϵ по температуре предшествует максимум $\text{tg}\delta$. Этот максимум, действительно, обнаруживается в TIInTe₂ (см. [5]), и его экспериментально легче изучать, поскольку он проявляется в удобных интервалах частот (100Гц - 1МГц) и невысокой температуре (100-450К). В пренебрежении сквозной электропроводимости, в указанном интервале температур, еще незначительной, для описания аномалии тангенса, можно применять выражение [10]:

$$\text{tg}\delta(T) = \frac{\omega n e^2 a^2 / \epsilon_\infty}{kT \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} + \frac{\omega^2}{4\nu^2} e^{2W/kT} \right)} \cdot \frac{e^{W/kT}}{2\nu}, \quad (1)$$

где ϵ_{∞} - диэлектрическая проницаемость на бесконечно большой частоте; ϵ_s - статическая диэлектрическая проницаемость.

Отыскание экстремума по температуре для $\text{tg}\delta$ легко выполняется при условии $\frac{\omega}{2\nu} \ll 1, \frac{2W}{kT} \gg 1$ и приводит к уравнению для температуры максимума:

$$\ln \frac{2\nu}{\omega_{\max}} = \frac{W}{kT} \quad \text{или} \quad \omega_{\max} = 2\nu e^{-W/kT} \quad \omega_{\max} = 2\pi f_{\max} . \quad (2)$$

Полученные данные позволяют найти энергию активации перескока, его частоту колебаний, при которой возможны перескоки через потенциальный барьер. Эту частоту легко найти путем построения зависимости $\lg f_{\max}$ в функции $1/T$ для TlInTe_2 (рис.2).

Экстраполяция прямой к $1/T \rightarrow 0$ определяет частоту колебаний при которой возможны перескоки через потенциальный барьер, эта частота попадает в область частот $\nu = 7 \cdot 10^{12}$ Гц ($D=0$) и $\nu = 10^{11}$ Гц (50Мрад), что соответствует дальней части инфракрасного спектра, которая попадает в частотную область фононных мод колебательного спектра этого кристалла. Наклон прямой дает энергию одного акта переноса заряда через барьер, соответственно, $W^a = 0.5\text{эВ}$ ($D=0$) и $W^a = 0.37\text{эВ}$ ($D=50\text{Мрад}$). Полученная частота для электронных процессов слишком низка.

Структуру соединения TlInTe_2 можно представить как состоящую из двух подсистем: жесткой подсистемы в виде отрицательно заряженных цепочек (InTe_2), лежащих в плоскости (001), и более подвижной системы ионов таллия [8]. Ранее [5], нами отмечалось, что из кристаллохимических соображений в структуре кристалла TlInTe_2 в наибольшей степени благоприятствует мобильность катионов Tl^+ . Температурная зависимость $\lg f_{\max}$, при экстраполяции прямой к $1/T \rightarrow 0$,

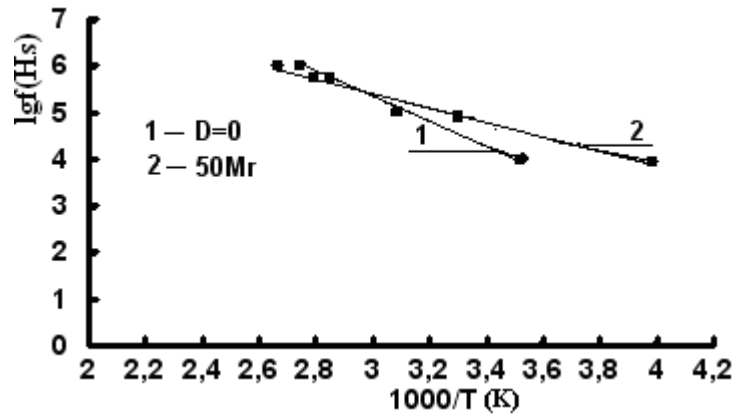


Рис.2. Частота релаксационного максимума тангенса угла диэлектрических потерь в функции его обратной температуры для TlInTe_2 (1 - 0 Mrad; 2 - 50 Mrad).

попадает в область колебания низкочастотных фононов в фононном спектре кристалла TlGaTe_2 [11]. Симметрия этих фононов A_{2u} и E_u [11] и соответствуют колебаниям тяжелых атомов Tl^{1+} .

Таким образом, именно тепловые колебания таллиевой подсистемы, фононы с симметрией A_{2u} и E_u , где представлены колебания атомов Tl^{1+} , приводят к тому, что энергия перескока через потенциальный барьер оказывается выше потенциального барьера, после которого плавится таллиевая подсистема, и происходит переход кристалла в суперионное состояние.

Исследования колебательного спектра кристалла TlGaTe_2 в терагерцовой области [4], обнаружили колебание при измерениях $E//C$, которое по частоте было ниже самой низкочастотной фононной моды симметрии A_{2u} . Это колебание было отнесено либрационному колебанию цепочек $(\text{In}^{3+}\text{Te}^{2-}_2)^+$, при переходе системы в суперионное состояние, поскольку именно при этой температуре начинает плавиться Tl^+ подрешетка, ослабевает связь между цепочками и Tl^+ , что и является причиной либрационных колебаний цепочек. Следует отметить, что эти низкочастотные колебания наблюдаются только в геометрии $E//C$.

Выше обсуждалось ионное разупорядочение в зависимости от температуры кристалла TlInTe_2 . Вместе с тем, степень разупорядочения может в общем случае изменяться под воздействием γ - радиации. Известно, что γ - облучение кристаллов приводит к образованию радиационных дефектов в виде вакансий, межузельных атомов, а также различного типа комплексов дефектов, взаимодействующих между собой и с химическими примесями.

Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ исходных образцов и облученных γ -квантами кристаллов TlInTe_2 приведены на рис.3. Как видно из рис.3, с ростом дозы облучения до 50 Мрад наблюдается рост проводимости. На вставках к рис. 3, приводятся температурные зависимости в координатах $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1000/T$. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в соответствии с уравнением [12,13] для случая ионной проводимости:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E^a/kT), \quad (3)$$

где E^a — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Такой характер электрической проводимости указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры [12,13].

Определены энергии активации $E^a = 0.18\text{eV}$ ($D=0$) и $E^a = 0.24\text{eV}$ ($D=50\text{Mrad}$). Показано, что электропроводность при дозе $D=50$ Мрад в 6 раз превышает исходного значения в кристалле TlInTe_2 .

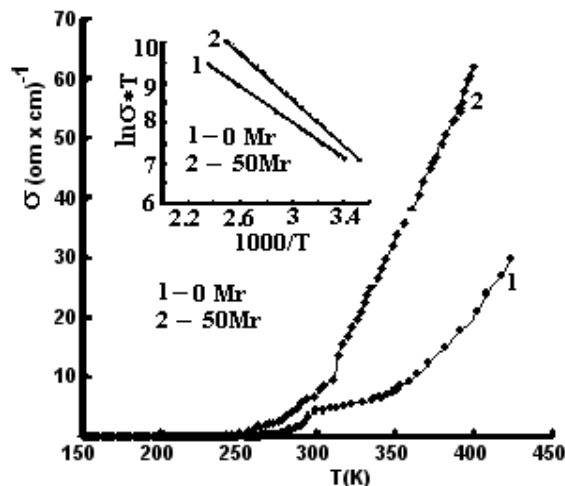


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ для кристалла TlInTe_2 подвергнутых γ -облучению (1- 0; 2-50 Мрад). На вставках - зависимости $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1000/T$ для исходного образца (1) и облученного дозой 50 Мрад (2).

Заключение

Таким образом, полученные данные позволяют найти энергию активации перескока, его частоту колебаний, при которой возможен перескок через потенциальный барьер. Эта частота определяется путем построения зависимости $\lg f_{\max}$ в функции $1/T$ для TlInTe_2 . Полученная частота колебаний оказалась равной $\nu = 7 \cdot 10^{12}$ Гц ($D=0$) и $\nu = 10^{11}$ Гц ($D=50$ Мрад), что соответствует дальней части инфракрасного спектра, и охватывает область низкочастотного колебательного спектра кристалла TlInTe_2 . Делается предположение, что при переходе системы в суперионное состояние, начинает плавиться Tl^+ подрешетка, ослабевает связь между цепочками и Tl^+ и при этом возможны либрационные колебания цепочек $(\text{In}^{3+}\text{Te}^{2-})^-$. Такие колебания наблюдались в работе [4] в геометрии эксперимента $E//C$, и были связаны с либрационными колебаниями цепочек $(\text{In}^{3+}\text{Te}^{2-})^-$.

Показано, что в кристалле TlInTe_2 , с ростом дозы облучения, максимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь смещается к более высоким температурам. Установлено, что при дозе $D=50$ Мрад электропроводность в 6 раз превышает исходные значения.

Подчеркнем, что описанный эффект дает возможность реализовать суперионное состояние в кристалле TlInTe_2 , при достаточно удобных, с прикладной точки зрения температур. Это, в свою очередь, открывает широкие возможности практического применения суперионного состояния кристалла TlInTe_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller V.D., Eulenberger G., Hahn H. Uber ternare Thalliumchalkogenide mit Thallium selenidstruktur // Z. Anorg. Allgem. Chem., 1973, № 398, p.207
2. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Салманов Ф.Т. Гигантская диэлектрическая релаксация в кристаллах $TlGaTe_2$. ФТТ, 2011, т.53, в.8, с.1488-1492.
3. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Годжаев Э.М., Салманов Ф.Т. Суперинионная проводимость в кристаллах $TlGaTe_2$. ФТП, 2011, т.45, в.8, с.1009-1013.
4. Sardarly R.M., Samedov O.A., Abdullaev A.P., Salmanov F.T., Urbanovic A., Garet F., Coutaz J-L. Superionic Conductivity in One-Dimensional Nanofibrous $TlGaTe_2$ Crystals. Jpn. J. Appl. Phys., 2011, 50, 05FC09-1-2.
5. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Салманов Ф.Т., Алекперов О.З., Гусейнов Э.К., Алиева Н.А. Суперинионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$. ФТП, 2011, т.45, в.11, с.1441-1445.
6. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Салманов Ф.Т., Сафарова Г.Р. Особенности проводимости γ -облученных кристаллов $TlGaTe_2$ с нанопочечной структурой. ФТП, 2010, т.44, в.5, с.610-614.
7. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Салманов Ф.Т., Алиева Н.А., Агаева Р.Ш. Ионная проводимость и диэлектрическая релаксация в кристаллах $TlGaTe_2$ облученных γ – квантами. ФТП, 2013, т. 47, в. 5. с.696-701.
8. Sardarly R.M., Samedov O.A., Sardarli A., Aliyeva N., Aqayeva R.Sh., Musazade T. Superionic Conductivity and Specific Effects Induced by γ –Radiation in Nanofibrous $TlGaTe_2$ Crystals. International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology, v.1. Issue 1, 2012, p.20-28.
9. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962, 222 с.
10. Стефанович С.Ю., Иванова Л.А., Астафьев А.В. Ионная и суперинионная проводимость в сегнетоэлектриках. М.: НИИТЭХИМ, 1989, 80 с.
11. Panich A.M., Sardarly R.M. Physical properties of the low dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C^6$ compounds. Nova Science Publishers. Inc. New York, 2010, p.287.
12. Парфеньева Л.С., Шелых А.И., Смирнов А.И., Прокофьев А.В., Ассмус В. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость одномерного суперинионного проводника $LiCuVO_4$. ФТТ, 2004, т.46, в.6, с.998.
13. Парфеньева Л.С., Шелых А.И., Смирнов А.И., Прокофьев А.В., Ассмус В., Мисиорек Х., Муха Я., Ежовский А., Васильева И.Г. Перенос тепла по немагнитным литиевым цепочкам в новом одномерном суперинионике $LiCuVO_4$. ФТТ, 2003, т.45, в.11, с.1991.

γ -KVANTLARLA ŞÜALAMIŞ $TlInTe_2$ KRİSTALININ DIELEKTRİK RELAKSASİYASININ VƏ KEÇİRİCİLİYİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

R.M.SƏRDARLI, O.Ə.SƏMƏDOV, R.Ş.AĞAYEVA, C.H.CABBAROV,
F.T.SALMANOV, İ.M.ƏLİYEV, M.M.SEYİDOV

XÜLASƏ

γ - şüalarla şüalanmış $TlInTe_2$ kristalında dielektrik itki bucağının tangensinin temperaturdan asılılığı göstərir ki, şüalanma dozasının artması nəticəsində tangens dielektrik itki bucağının maksimumu yuxarı temperatur oblastına tərəf sürüşür. Sıçrayışın aktivləşmə enerjisi (W^a ($D=0$)=0.5 эВ və W^a ($D=50$ Mrad) =0.37 эВ), və tezliyi ($\nu=2 \cdot 10^{12}$ Гц ($D=0$ Mrad) və $\nu=10^{11}$ Гц ($D=50$ Mrad)), təyin olunmuşdur. Bu tezlik kristalın rəqs spektrinin fonon tezlik oblas-

tına düşür. Göstərilmişdir ki, 50 Mrad dozada şüalanmadan sonra TlInTe_2 kristalında elektrik keçiriciliyinin əvvəlki qiyməti 6 dəfə artır.

Açar sözlər: dielektrik relaksasiya, dielektrik itgi bucağı tangensi, aktivləşmə enerjisi, elektrikkeçiriciliyi

FEATURES OF THE DIELECTRIC RELAXATION AND CONDUCTIVITY IN TlInTe_2 CRYSTALS IRRADIATED BY γ - QUANTA

R.M.SARDARLI, O.A.SAMADOV, R.Sh.AGAYEVA, J.H.JABBAROV,
F.T.SALMANOV, I.M.ALIYEV, M.M.SEYIDOV

SUMMARY

Researches of temperature dependences of a tangent of a corner of dielectric losses of TlInTe_2 crystals irradiated by γ - quanta have shown that with a growth in a dose of irradiation, the maximum value of a tangent of a corner of dielectric losses is displaced to high temperature. Energy of activation of jumping W^a ($D=0$) = 0.5 эВ and W^a ($D=50$ Mrad) = 0.37 eV), its frequency of oscillation ($\nu = 2 \cdot 10^{12}$ Hz ($D=0$ Mrad) and $\nu = 10^{11}$ Hz ($D=50$ Mrad)) which get to the frequency area of phonon modes of a vibration spectrum of this crystal are defined. It is shown, that at the dose of $D=50$ Mrad conductivity 6 times exceeds the initial values of TlInTe_2 crystals.

Key words: dielectric relaxation, tangent of a corner of dielectric losses, energy of activation, conductivity

*Поступила в редакцию: 05.03.2013 г.
Подписано к печати: 24.05.2013 г.*