

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

СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНОГО  
ИМПЕДАНСА В КРИСТАЛЛАХ  $TlInSe_2$ Р.М.САРДАРЛЫ\*, О.А.САМЕДОВ\*, Н.А.АЛИЕВА\*,  
Д.Г.ДЖАББАРОВ\*\*, Ф.Т.САЛМАНОВ\*, Р.Ш.РАГИМОВ\*\**\*Институт Радиационных Проблем**Национальной Академии Наук Азербайджана,**\*\*Бакинский Государственный Университет*

*Электрические свойства кристаллов  $TlInSe_2$  исследованы в постоянных и переменных измерительных полях, в температурной области 100–400K. В постоянном поле зафиксировано существенное уменьшение электропроводности ( $\sigma$ ) со временем. В диапазоне частот  $10^1$ – $10^5$  Гц измерены спектры комплексного импеданса  $Z^*(f)$ . Анализ диаграмм на комплексной плоскости ( $Z''$ – $Z'$ ) выполнен с использованием метода эквивалентных схем замещения. Показано, что в исследованном интервале температур и частот электрические свойства кристаллов  $TlInSe_2$  определяются прыжками ионов  $Tl$  и накоплением носителей заряда вблизи блокирующих Pt электродов.*

**Ключевые слова:** электрические свойства кристаллов, электропроводимость, спектры комплексного импеданса

Широкое использование суперионных проводников в современной микро- и нанoeлектронике стимулирует повышенный интерес к исследованиям новых диэлектрических кристаллов с существенным вкладом ионной проводимости в общую картину проводимости. Ранее в работах [1-4] изучались электрическая проводимость и диэлектрические свойства соединений  $TlGaTe_2$ ,  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ , была обнаружена суперионная проводимость выше температуры 300 K, которая связывается с диффузией ионов  $Tl^+$  по вакансиям в подрешетке таллия между наноцепочками (nanorods) ( $Ga^{3+}Te^{2-}_2$ ,  $In^{3+}Se^{2-}_2$  и  $In^{3+}Te^{2-}_2$ ). Структуру соединения  $TlInSe_2$  можно представить как состоящую из двух подсистем: жесткой подсистемы, в виде отрицательно заряженных цепочек ( $In^{3+}Se^{2-}_2$ ), параллельных кристаллографической оси кристалла, и более подвижной системы ионов таллия [5]. В кристаллах  $TlInSe_2$  [6,7], обнаружен эффект отрицательного дифференциального сопротивления, который, согласно авторам этих статей, имеет чисто тепловой механизм, а также обнаружены

вольтовые осцилляции в области отрицательного дифференциального сопротивления. Авторы работы [7] дают объяснение наблюдаемым осцилляциям в этих кристаллах, в предположении того, что проводимость формируется за счет двух сопутствующих эффектов: проводимости связанной с прыжками носителей между различными уровнями и флуктуациями этих уровней, благодаря “crisis induced intermittency”. В настоящей работе изучаются процессы ионной проводимости и эффекты объемно-зарядовой поляризации в кристалле TlInSe<sub>2</sub>. Проведено измерение кинетических зависимостей электропроводности  $\sigma(t)$  в постоянном поле и спектров комплексного импеданса  $Z^*(f)$  в интервале частот 10<sup>1</sup>- 10<sup>6</sup> Гц.

### Методика эксперимента

Образцы соединения TlInSe<sub>2</sub> синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99,99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Приготовленные для исследования свежесколотые образцы, в которых ось “с” кристалла ориентирована в плоскости скола, имели прямоугольный вид. Для измерений температурных зависимостей электропроводимости кристаллов TlInSe<sub>2</sub> были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением платиновых токопроводящих контактов на поверхности сколотых пластинок кристалла. Электрические свойства соединений исследовались широко применяемым в физике конденсированного состояния методом импедансной спектроскопии в интервале температур 100-400К в области частот 25 Гц - 1 МГц.

Исследования электропроводимости проводились цифровым измерителем иммитанса E7-25.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В предыдущей работе [2], из исследований температурных зависимостей проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь была установлена температурная область начала заметного ионного переноса в кристаллах TlInSe<sub>2</sub>.

Электронная составляющая проводимости определялась с помощью поляризационного метода Вагнера. Метод Вагнера основан на следующем явлении: в твердых электролитах с ионным или электронно-ионным характером переноса заряда при измерении электропроводности на постоянном токе наблюдается изменение проводимости с течением времени.

Это явление обусловлено возникающим в ячейке с образцом процесса поляризации, т.е. образованием на границе образец/электрод двойного электрического слоя. Поскольку блокирующие электроды задерживают ионы, участвующие в переносе заряда на границе образец/электрод,

подвижные ионы под действием постоянного электрического поля накапливаются у отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентраций в объеме образца. Наличие градиента концентраций положительно заряженных ионов приводит к возникновению диффузионного потока ионов, направленного в противоположную дрейфовому потоку ионов сторону.

В стационарном состоянии дрейфовый и диффузионный потоки компенсируют друг друга, и через образец течет только электронный ток. Сопротивление образца при этом меняется от  $\rho_{\Sigma} = \rho_i + \rho_e$  (в первой момент времени) до  $\rho_e$  в установившемся поляризованном состоянии. Таким образом, из временной зависимости удельного сопротивления можно определить соотношение электронной и ионной составляющих проводимости.

Исследование зависимости электропроводности от времени, при приложении постоянной разности потенциалов к ячейке с блокирующими ионный вклад в проводимость электродами, позволило оценить электронную и ионную составляющие проводимости. В постоянном поле наблюдалось нелинейное уменьшение электропроводности со временем, причем при высоких температурах спад  $\sigma(t)$  происходит более быстро (рис.1). Уменьшение электрического тока со временем в постоянном поле объясняется взаимной компенсацией областей объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

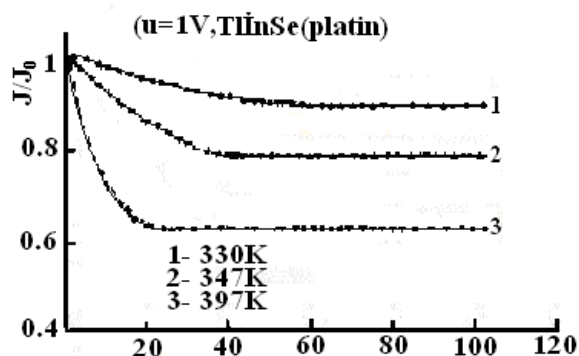


Рис.1. Зависимости приведенной электропроводности от времени  $J(t)/J_0$  ( $t = 0$ ) при различных температурах для кристаллов  $TlInSe_2$ .

При исследовании электрических свойств существенное влияние на экспериментальные результаты оказывают процессы, происходящие на границе электрод/образец (блокирование носителей заряда на электродах, образование и релаксация объемных зарядов и др.), приводящие к искажению значения электропроводности исследуемого образца. Для выделения вклада электродных процессов в проводимость из полной проводимости

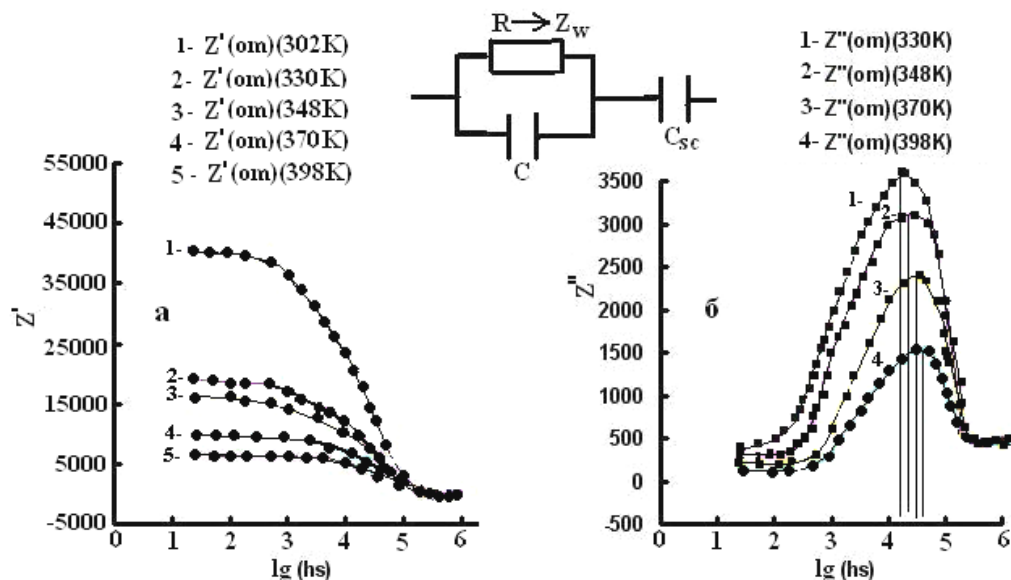
мости используют измерения на переменном токе. Наиболее полно решить поставленную задачу позволяет метод импедансной спектроскопии. В основе этого метода лежит построение и анализ годографов импеданса. Используя результаты анализа частотных зависимостей импеданса, можно определить область частот переменного тока, в которой вклад электродного импеданса в экспериментально определяемые параметры будет мал. Выбрав частоту из этой области, можно производить измерения температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости и т.д., и полученный результат будет характеризовать истинные свойства самого материала. При этом следует отметить, что границы указанного диапазона могут меняться под действием внешних факторов (например, увеличение температуры приводит к смещению граничной частоты в область высоких частот). Уменьшение проводимости ( $\sigma$ ) со времени в постоянном поле (рис.1) свидетельствует, что электрические свойства  $\text{TlInSe}_2$  зависят как от объемных свойств системы, так и от приэлектродных явлений.

Выделить вклады различных процессов можно путем измерения емкости и электропроводности образца в достаточно широком интервале температур и частот. На основании данных рис.1 видно, что процессы объемно-зарядовой поляризации протекают в области инфранизких частот  $1/(2\pi\tau_{sc}) \sim 10^{-3}-10^{-5}$  Гц. С целью изучить частотные характеристики проводимости в диапазоне частот  $10^1-10^5$  Гц измерены спектры комплексного импеданса  $Z^*=1/\sigma^*$  кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . На рис.2(а,б) видны аномалии в виде ступенчатого изменения действительной  $Z'(f)$  и максимума мнимой  $Z''(f)$  части удельного импеданса. Диаграммы на комплексной плоскости ( $Z'-Z''$ ) свидетельствуют о наличии двух основных процессов, одному из которых соответствуют полуокружности, а другому — лучи в низкочастотной области (рис.3).

Измерения электрических свойств в переменном поле широко используется для получения информации о носителях заряда, механизмах проводимости, емкостных эффектах в приэлектродных слоях. Диэлектрические и импедансные спектры реальных систем могут быть описаны при помощи эквивалентных схем замещения (схем переменного тока). В комплексной плоскости ( $Z'-Z''$ ) последовательной RC- цепочке соответствует диаграмма в виде вертикального луча, тогда как параллельная RC-цепочка дает годограф в виде полуокружности.

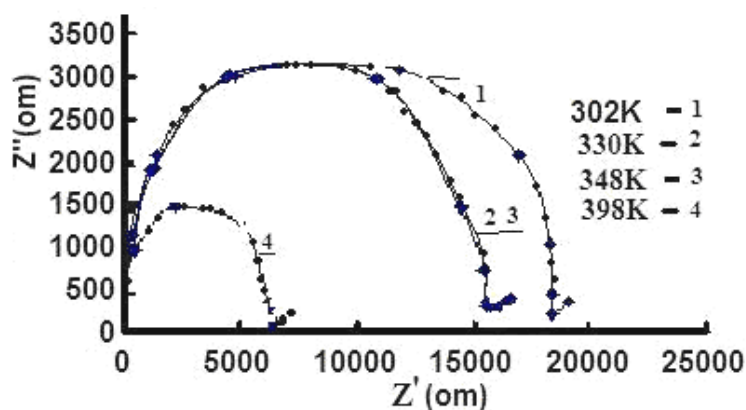
Полученные данные позволяют предположить эквивалентную схему, позволяющую описать спектры  $Z^*(f)$  кристаллов  $\text{TlInSe}_2$ . В плоскости ( $Z'-Z''$ ) ионной проводимости соответствуют полуокружности (рис.3). Если перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация обеспечиваются одним типом носителей, накопление объемного заряда в приэлектродных областях можно описать емкостью  $C_{sc}$ , последовательно соединенной с параллельной RC- цепочкой. Подобная эквивалентная схема

(вставка к рис.2), используемая для моделирования спектров импеданса твердых электролитов с блокирующими электродами, в плоскости ( $Z'-Z''$ ) дает диаграмму в виде полуокружности и вертикального луча.



**Рис.2.** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексного импеданса  $Z^*(f)$  кристалла TIInSe<sub>2</sub>. Эквивалентная схема замещения изображена в верхней части рис. 3.

Лучи в низкочастотной части годографов (рис.3) могут быть приписаны объемно-зарядовой поляризации, которая при наличии блокирующих электродов приводит к уменьшению проводимости со временем (рис.1).



**Рис.3.** Диаграммы на комплексной плоскости ( $Z''-Z'$ ), полученные на основании данных рис. 3.

Таким образом, в постоянном электрическом поле с использованием платиновых электродов обнаружено значительное уменьшение электропроводности кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  со временем, обусловленное взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов.

### Заклучение

На основании изучения спектров комплексного импеданса показано, что в исследованном температурно-частотном интервале электрические свойства кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  определяются наличием двух основных процессов. Один из процессов соответствует прыжковой проводимости междоузельных ионов, другой приписан накоплению носителей заряда вблизи блокирующих электродов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Салманов Ф.Т., Сафарова Г.Р. Особенности проводимости  $\gamma$ -облученных кристаллов  $\text{TlGaTe}_2$  с нанопепочной структурой, ФТП, 44 (2010) 610-614.
2. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Салманов Ф.Т., Алекперов О.З., Гусейнов Э.К., Алиева Н.А. Суперионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$ , ФТП, 45 (2011) 1441-1445
3. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Годжаев Э.М., Салманов Ф.Т., Суперионная проводимость в кристаллах  $\text{TlGaTe}_2$ , ФТП, 45, (2011) 1009-1013.
4. Sardarly R.M., Samedov O.A., Abdullaev A.P., Salmanov F.T., Urbanovic A., Garet F., Superionic J-L. Conductivity in One-Dimensional Nanofibrous  $\text{TlGaTe}_2$  Crystals. Japanese Journal of Applied Physics, 50 (2011) 05FC09 1-2.
5. Muller V.D., Hahn H., Zur structur des  $\text{TlGaSe}_2$ , Z. Anorg. Allg. Chem., 438 №1 (1978) 258-272.
6. Haniyas M.P., Anagnostopoulos A.N., Negative-differential-resistance effects in the  $\text{TlGaTe}_2$  ternary semiconductor, Physical Review B, 47 (1993) 4261-4267.
7. Karakotsou C., Anagnostopoulos A.N. D 93 1996, 157. Crisis in the electrical behavior of the  $\text{TlInSe}_2$  semiconducting compound, Physica, D 93, (1996) 157-161.

### $\text{TlInSe}_2$ KRİSTALINDA KOMPLEKS İMPEDENS SPEKTRİ

R.M.SƏRDARLI, O.A.SƏMƏDOV, N.A.ƏLİYEVƏ, C.H.CABBAROV,  
F.T.SALMANOV, R.Ş.RƏHİMOV

### XÜLASƏ

$\text{TlInSe}_2$  kristalının elektrik xassələri 100-400 K temperatur intervalında sabit və dəyişən elektrik sahələrində tədqiq olunmuşdur. Sabit elektrik sahənin təsiri altında elektrik keçiriciliyinin ( $\sigma$ ) zamandan asılı olaraq azalması müşahidə olunmuşdur. Ölçmələr ( $Z^*(f)$ ) kompleks spektrli immitansın  $10^1-10^5$  Hz tezlik intervalında aparılıb. Ekvivalent sxem əvəzləmələri üsulundan istifadə etməklə ( $Z''-Z'$ ) kompleks müstəvi diaqramları analiz olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan temperatur və tezlik intervalında  $\text{TlInSe}_2$  birləşməsinin elektrik xassələri Pt təcridedici elektrodu yaxınlığında yığılmış yükdaşıyıcıların və Tl ionlarının sıçrayışı ilə təyin olunur.

**Açar sözlər:** kristalın elektrik xassələri, elektrik keçiriciliyi, kompleks impedans spektri

### **SPECTRA OF COMPLEX IMPEDANCE IN TlInSe<sub>2</sub> CRYSTALS**

**R.M.SARDARLI, O.A.SAMEDOV, N.A.ALİYEVA, J.H.JABBAROV,  
F.T.SALMANOV, R.Sh.RAHIMOV**

#### **SUMMARY**

Electric properties of TlInSe<sub>2</sub> crystals in a constant and alternating measuring field at 100–400K temperatures are investigated. Spectra of complex impedance ( $Z^*(f)$ ) are measured in a range of frequencies  $10^1$ – $10^5$  Hz. The analysis of diagrams in a complex plane ( $Z''$ – $Z'$ ) is carried out with use of a method of equivalent circuits. It is shown that in the investigated interval of temperatures and frequencies of TlInSe<sub>2</sub> electric properties are defined by jumps of Tl ions and accumulation of carriers of a charge near blocking Pt electrodes.

**Key words:** electric properties of crystals, conductivity, spectra of complex impedance

*Поступила в редакцию: 05.03.2013 г.*

*Подписано к печати: 24.05.2013 г.*