

## Фотоэлектрическая активность дефектов слоистого кристалла $TlInS_2$ в присутствии примесей лантана

MirHasan Yu. Seyidov<sup>1,2</sup>, Rauf A. Suleymanov<sup>1,2</sup>, Elif Acar<sup>1</sup>, А.П. Одринский<sup>3</sup>,  
Т.Г. Мамедов<sup>2</sup>, А.И. Наджафов<sup>2</sup>, В.Б. Алиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

<sup>2</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, AZ-1143, Азербайджан

<sup>3</sup> Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Любникова, 13, г. Витебск, Беларусь

E-mail: odra@mail333.com

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2014 г., после переработки 2 апреля 2014 г.,  
опубликована онлайн 21 июля 2014 г.

Методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии исследованы нелегированные и легированные лантаном монокристаллы  $TlInS_2$ . Определены характеристики электрически активных дефектов: сечение захвата носителей заряда, энергия термоактивации и интервал температур изменения зарядового состояния дефекта. Изучены пироэлектрические свойства  $TlInS_2:La$ . Установлен дефект, ответственный за аномалии пиротока.

Методом фотоелектричної релаксаційної спектроскопії досліджено нелеговані та леговані лантаном монокристали  $TlInS_2$ . Визначено характеристики електрично активних дефектів: переріз захоплення носіїв заряду, енергія термоактивації й інтервал температур змінення зарядового стану дефекту. Вивчено піроелектричні властивості  $TlInS_2:La$ . Встановлено дефект, відповідальний за аномалії піроструму.

PACS: 61.44.Fw Кристаллы с несоизмеримой фазой;  
77.80.B– Фазовые переходы и точка Кюри;  
77.80.–e Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.

Ключевые слова: фазовые переходы, несоизмеримая фаза, фотоактивированная примесь, электретная поляризация.

### Введение

Слоистые кристаллы  $TlInS_2$ , принадлежащие к семейству сегнетоэлектриков-полупроводников, активно исследуются на протяжении нескольких десятилетий как модельные соединения для изучения фундаментальных проблем структурных фазовых переходов (ФП), а также в связи с их ценными для технических приложений физическими свойствами (см., например, [1–8] и содержащиеся в них ссылки).

При комнатной температуре номинально чистый  $TlInS_2$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, принадлежащей к пространственной группе симметрии  $C_{2h}^6$ . Элементарная ячейка включает 16 формульных единиц и имеет параметры  $a = 10,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,14 \text{ \AA}$  и  $\beta = 100^\circ$ . Кристаллическая структура  $TlInS_2$  образована из двумерно-периодических двой-

ных слоев, чередующихся параллельно кристаллографической плоскости (001) (или перпендикулярно оси  $c$ ). Каждый «подслой» состоит из последовательности групп  $In_4S_{10}$ -пирамид, состоящих из четырех элементарных тетраэдров  $InS_4$  (см. [9]). Тетраэдры объединяются вершинами, в которых размещены атомы серы. Два слоя обращены друг к другу вершинами пирамид и сдвинуты таким образом, что образуются тригональные пустоты, в которых расположены атомы Tl. Химическая связь между атомами соседних слоев осуществляется за счет ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия, тогда как взаимодействие между атомами внутри слоя принадлежит к ионно-ковалентному типу связи. В зависимости от взаимного расположения слоев различаются несколько политипов моноклинного  $TlInS_2$ . Наличие ван-дер-ваальсовской связи способствует образованию в кристаллической структуре  $TlInS_2$  многочисленных

дефектов, как точечных, так и протяженных, внедренных в основном в межслоевое пространство кристалла.

Температурное поведение диэлектрических, пирозлектрических, оптических, акустических, термодинамических и других свойств  $\text{TlInS}_2$  в окрестности точек структурных ФП исследовалось во множестве публикаций [1–8]. На сегодняшний день общепринято, что при  $T_i \sim 216$  К стабильная моноклинная кристаллическая модификация  $\text{TlInS}_2$  трансформируется в несоизмеримую (IC) фазу с волновым вектором IC-модуляции  $k_i = (\delta; \delta; 0, 25)$ , где  $\delta = 0,012$  — параметр несоизмеримости. При  $T_c \sim 201$  К в структуре кристалла происходит ФП в соизмеримую (C) фазу несобственного сегнетоэлектрика с учетверенным периодом элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси  $c$ . Согласно выводам феноменологической теории [7,8,10], вектор спонтанной поляризации в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе  $\text{TlInS}_2$  должен быть ориентирован параллельно оси симметрии второго порядка, однако в реальности сегнетоэлектрическая поляризация в этом соединении регистрируется во всех направлениях в плоскости слоя.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ФП в  $\text{TlInS}_2$ , физическая природа низкотемпературной полярной фазы и ее пространственная группа симметрии на сегодняшний день окончательно не выяснены. Если структурные исследования соотносят низкотемпературную C-фазу  $\text{TlInS}_2$  к фазе несобственного сегнетоэлектричества, то результаты исследований температурной зависимости двупреломления ( $\Delta n$ ), спектров рамановского рассеяния и инфракрасного отражения, а также других измеряемых физических параметров не согласуются с приведенным выше сценарием ФП в  $\text{TlInS}_2$  и указывают на принадлежность  $\text{TlInS}_2$  к классу собственных сегнетоэлектриков с промежуточной по температуре IC-фазой, поскольку вблизи  $T_c$  наблюдаются характерные для собственных сегнетоэлектриков аномалии на кривых  $\Delta n(T)$ , а также размягчение некоторых фононов в центре зоны Бриллюэна.

В работах [11–16] было обнаружено существенное влияние внешних воздействий (электрическое поле, световое излучение) на многие физические свойства  $\text{TlInS}_2$ , особенно в области ФП. Стала очевидной доминирующая роль собственных глубоководных структурных дефектов и внедренных примесей в температурных зависимостях тех или иных физических параметров  $\text{TlInS}_2$  в области структурных ФП в присутствии внешних воздействий. Предполагается, что аномальное поведение многих физических свойств в области температур ФП в  $\text{TlInS}_2$  обусловлено не только фононной динамикой слоистого кристалла  $\text{TlInS}_2$ , но и существенным вкладом как собственных дефектов, так и различных внедренных примесей. Для более детального изучения механизма этого воздействия в настоящей

работе исследуются транспортные свойства нелегированного кристалла  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ , легированного примесью La ( $\text{TlInS}_2+\text{La}$ ).

Кроме того, для более детального изучения фотозлектрической активности глубоководных дефектов в высокоомных образцах  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  была применена методика нестационарной токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней с их оптическим заполнением, так называемая фотозлектрическая релаксационная спектроскопия [17–19] (PICTS — photo-induced current transient spectroscopy).

## 2. Подготовка образцов и методика измерений

Кристаллы  $\text{TlInS}_2$  выращены с применением модифицированного метода Бриджмена–Стокбаргера. В качестве контейнеров для загрузки шихты использовались кварцевые ампулы. Благодаря многоступенчатой очистке каждого из составных элементов, все использованные компоненты перед загрузкой имели чистоту не ниже 99,9997%. Легирование в процессе роста кристаллов проводили путем добавления в ампулу с предварительно синтезированным  $\text{TlInS}_2$  соответствующей навески La. Концентрация вводимой в расплав примеси La находилась в пределах  $\sim 0,3\text{--}0,4$  ат.%. В результате направленной кристаллизации расплава, которая регулировалась путем вытягивания кварцевой ампулы посредством индуктора со скоростью не более  $\sim 0,2$  мм/ч, были получены монокристаллические булы размерами до нескольких кубических сантиметров. Значение температурного градиента на концах эвакуированной и запаянной кварцевой ампулы длиной  $\sim 20$  см не превышало  $\sim 12\text{--}15$  К. Температура расплава снижалась со скоростью  $\sim 40$  К в день до комнатной температуры с помощью регулятора температуры. Выращенный кристалл имел ярко выраженную слоистость, желтый цвет, был устойчив на воздухе, прозрачен и характеризовался высоким оптическим качеством поверхности. Кристаллы обладали проводимостью  $p$ -типа с концентрацией носителей заряда  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> при 300 К.

Аттестация образца производилась с помощью EDX (energy dispersive x-ray analysis) микроанализа на сканирующем электронном микроскопе. EDX микроанализ, осуществленный при комнатной температуре, подтвердил формульный состав образца. Из данных EDX микроанализа также следует, что исследуемый образец обогащен примесью  $\sim 0,37$  ат.% La. Кроме того, обнаружено небольшое процентное содержание атомов фоновых примесей, таких как углерод, кислород и кремний, которые практически всегда присутствуют в структуре кристалла из-за особенностей его технологического роста.

Для исследования транспортных свойств  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  из монокристаллической булы был изготовлен образец в виде плоскопараллельной пластины толщиной  $\sim 1$  мм и площадью  $\sim 10$  мм<sup>2</sup>, с гранями, перпендикулярными

осям кристалла. При измерениях использовалась пластина с натуральными гранями. На грани, перпендикулярные полярному направлению, были нанесены проводящие электроды из суспензии на основе мелкодисперсного серебра, к которым от измерительного входа внешнего прибора подводили тонкие медные провода. Образец помещался в объем оптического криостата (Janis closed-cycle helium refrigerator), снабженного системой автоматической регулировки и стабилизации температуры с точностью  $\pm 0,05$  К. Контроль температуры и скорости ее изменения осуществляли Lake Shore-340 Temperature Controller. Температуру образца измеряли с помощью диода DT-470 на уровне стабилизации температуры не хуже  $0,01$  К. Все измерения проводили в вакууме  $\sim 10^{-3}$  бар.

Образцы  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  для исследований методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS) имели типичные размеры  $\sim 2 \times 4 \times 1$  мм. Омические контакты к  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  формировались пайкой индием на торцевые поверхности образцов. Геометрия контактов соответствовала протеканию тока вдоль плоскости слоев обоих кристаллов. Световое возбуждение падало перпендикулярно идеальной поверхности скола исследуемых слоистых кристаллов и выбиралось из условия получения максимального фотоотклика, что соответствовало энергии фотонов  $h\nu = 2,28\text{--}2,44$  эВ при плотности потока фотонов на поверхности образца  $\sim 10^{15}$  см<sup>2</sup>/с. Более подробно измерительная установка и методика измерений описаны в [20]. PICTS-измерения проводились в процессе нагрева образцов со скоростью  $\sim 2$  К/мин в диапазоне температур 78–330 К с шагом 1 К. Регистрация релаксации фотоотклика осуществлялась поточечным накоплением и усреднением кинетики сигнала (60 реализаций), содержащем 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-5}$  с.

Качество контактов оценивали по вольт-амперной характеристике (ВАХ), которая была линейной в широком интервале температур вплоть до 80 К (рис. 1).

Измерения ВАХ проводились с помощью электрометра Keithley-614 в изотермических условиях в режиме сканирования измерительного напряжения. Амплитуда токов, регистрируемая электрометром, составляла  $\sim 0,1$  пА, диапазон прикладываемых к образцу напряжений составлял  $-20 \dots +20$  В.

В данной работе также проведены измерения температурных зависимостей пироэлектрического тока  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  после предварительного фотовозбуждения образца интенсивным белым светом.

Освещение образца производилось белым светом галогеновой лампы мощностью 100 Вт. При проведении измерений предпринимались меры по обеспечению однородности освещения образца.

Измерения пиротока выполнялись общепринятым методом короткозамкнутого образца при его равномер-

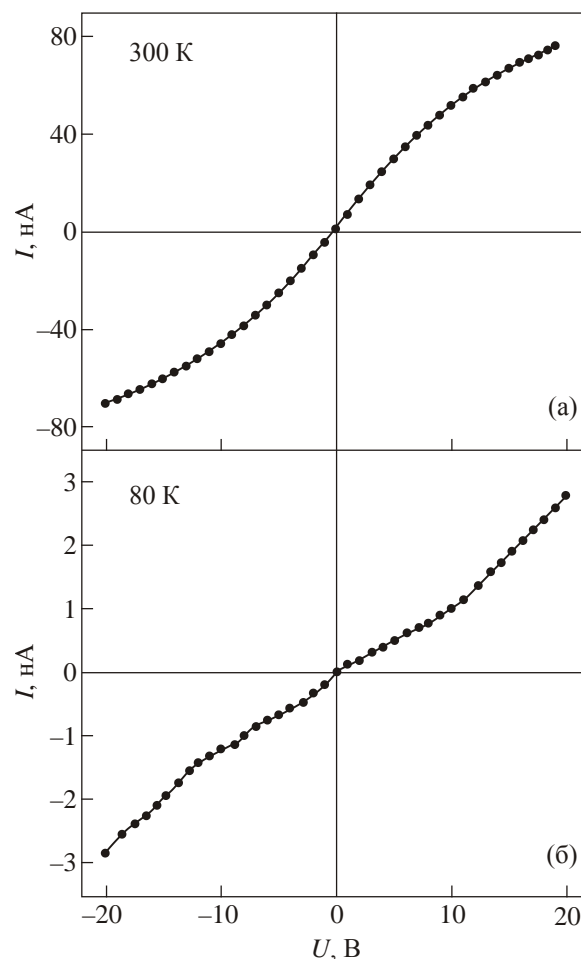


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  при температурах 300 (а) и 80 (б) К.

ном нагревании. В качестве регистрирующего прибора использовался пикоамперметр Keithley-485, ко входу которого в режиме сопротивления подключен образец. Нижний предел чувствительности измерительной установки составлял  $0,1$  пА с погрешностью изменения тока через кристалл не более  $\pm 0,01$  пА.

Процедура измерений включала следующие операции: вначале образец охлаждался в присутствии внешнего светового поля, приложенного в различных интервалах температур. Затем в динамическом режиме с линейной скоростью изменения температуры  $\sim 10$  К/мин образец нагревался в темноте до комнатной температуры. Параллельно, в режиме короткозамкнутого образца, регистрировался ток короткого замыкания  $i_p(T)$ , протекающий через образец, т.е. пироэлектрический отклик образца на индуцированную фотовозбужденными примесями поляризацию.

### 3. Экспериментальные результаты

Температурная зависимость  $i_p(T)$  образца  $\text{TlInS}_2+\text{La}$ , измеренная в режиме нагрева в широкой области температур, включающей и точки структурных ФП, представлена на рис. 2.

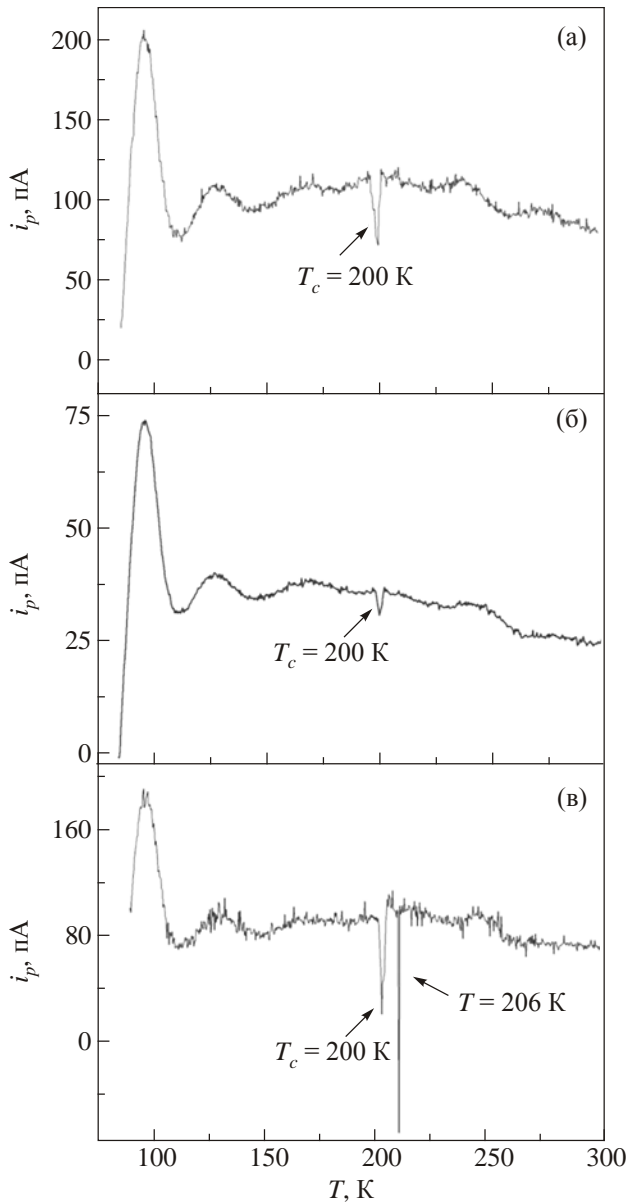


Рис. 2. Температурные зависимости пироэлектрического тока в TlInS<sub>2</sub>+La после фотовозбуждения образца белым светом в процессе его предварительного охлаждения от комнатной температуры до 80 К: световое возбуждение кристалла осуществлялось в области температур 180–80 (а); 300–220 (б); 220–200 (в) К.

Пироэлектрический отклик  $i_p(T)$  TlInS<sub>2</sub>+La, индуцированный электрическим полем фотовозбужденных примесей, зарегистрирован после охлаждения кристалла от комнатной температуры до 80 К при приложении фотовозбуждающего светового поля к образцу в области различных температур: 180–80, 300–220 и 220–200 К (рис. 2).

Температурная зависимость  $i_p(T)$ , измеренная сразу после поляризации TlInS<sub>2</sub>+La освещением в области температур 180–80 К, т.е. внутри низкотемпературной С-фазы, характеризуется наличием четко выраженных аномалий в виде максимумов, положения которых

на температурной шкале соответствуют точкам  $\sim 95$ ,  $\sim 130$ ,  $\sim 170$  и  $\sim 245$  К. Инверсионный пик на кривой  $i_p(T)$  при  $T_c \sim 197$  К представляет собой термоактивированный пироэлектрический ток, связанный с точкой Кюри, наведенный электрическим полем от фотовозбужденных примесей. Обращает на себя внимание инверсия знака пика  $i_p(T)$  в районе точки Кюри в сравнении с аналогичной кривой, полученной после охлаждения кристалла TlInS<sub>2</sub>+La во внешнем электрическом поле [21]. Природу инверсионного пика на кривой  $i_p(T)$  в районе точки Кюри можно связать с гетерозарядной поляризацией кристалла во внутреннем поле фотоэлектрета, обусловленной возбужденным световым полем дефектами [22,23].

Сравнением кривых  $i_p(T)$ , представленных на рис. 2, позволяет утверждать, что освещение белым светом кристалла TlInS<sub>2</sub>+La только лишь в параэлектрической фазе (рис. 2(б)) или только лишь в сегнетоэлектрической С-фазе (рис. 2(в)) в процессе его предварительного охлаждения активно влияет на температурное поведение пироэлектрического отклика кристалла только вблизи  $T_c$ . Фотовозбуждение дефектов, активных в температурной области существования IC-фазы, приводит не только к существенному увеличению амплитуды инверсионного пика на кривой  $i_p(T)$  в районе точки Кюри, но и к индуцированию дополнительного инверсионного пика при  $T \sim 206$  К. Отметим, что небольшая аномалия при  $T \sim 206$  К на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , скорости распространения ультразвуковых волн и многих других физических параметров номинально чистых и легированных кристаллов TlInS<sub>2</sub> наблюдалась ранее в [1–5]. В работах [1–10] предположили, что аномалия при  $T \sim 206$  К на кривой  $\epsilon(T)$  TlInS<sub>2</sub> обусловлена вкладом дефектной подсистемы в диэлектрические свойства кристалла. Результаты настоящей работы следует рассматривать как прямое доказательство выдвинутого в [1–10] предположения.

При анализе поляризационных свойств слоистого кристалла TlInS<sub>2</sub> следует помнить о принадлежности этого соединения к классу сегнетоэлектриков-полупроводников, в которых специфика диэлектрических и пироэлектрических свойств может быть обусловлена вкладом дефектной подсистемы. Для выявления роли собственных дефектов и примесей в специфике поляризационных свойств TlInS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub>+La нами проведено зондирование дефектной и примесной подсистем этих кристаллов методом PICTS.

На рис. 3 приведены PICTS-спектры образца кристалла TlInS<sub>2</sub>+La. Отметим довольно структурированную часть спектров с отчетливо различимыми максимумами в области температур ниже ФП в IC и сегнетоэлектрическую С-фазу. Смещение температурного положения максимума в наборе спектров, соответствующих различным характеристическим временам

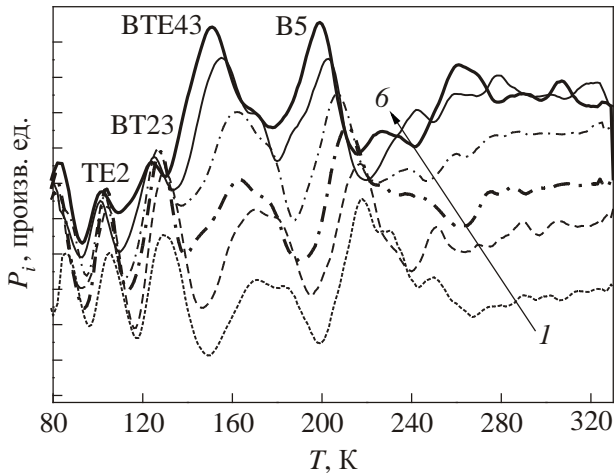


Рис. 3. Набор PICTS-спектров кристалла TlInS<sub>2</sub>+La, соответствующих различным характеристическим временам релаксации: 0,45 (1); 0,74 (2); 1,3 (3); 2,45 (4); 4,7 (5); 9,3 (6) мс. Спектры нормированы по высоте доминирующего максимума и последовательно смещены вдоль оси Y. Обозначения максимумов даны в соответствии с [17].

релаксации, хорошо сопоставимо с термоактивацией эмиссии неравновесного заполнения дефектов, создаваемого фотовозбуждением. На рис. 4 приведены спектры номинально чистого и легированного лантаном монокристаллов TlInS<sub>2</sub>, соответствующие характеристическому времени релаксации  $\tau_x = 125$  мс.

В спектре легированного образца отчетливо видны пики, соответствующие перезарядке обнаруженных ранее дефектов TE2, BT23, BTE43, B5 [18]. В нелегированном образце TlInS<sub>2</sub> уверенно идентифицируются дефекты TE2, BT23, B5, B7. Полученные значения энергий термоактивации перезарядки  $E_t$  и эффективных сечений захвата  $\sigma_t$  дефектов в кристаллах TlInS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub>+La и диапазоны температур регистрации термоэмиссии с этих дефектов  $\Delta_0 T$  представлены в табл. 1.

Обнаружение перезарядки дефектов TE2, BT23 как в легированном, так и в нелегированном кристаллах хорошо согласуется с предположением, что природа их обусловлена собственными дефектами кристаллической структуры [18,24,25]. Области температур их ре-

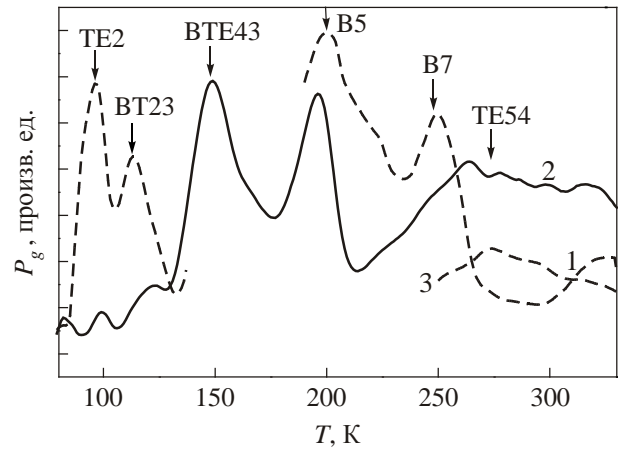


Рис. 4. Спектры нелегированного (1) и легированного лантаном (2, 3) кристаллов TlInS<sub>2</sub>, соответствующие характеристическому времени релаксации  $\tau_x = 125$  мс. Спектры сглажены усреднением по 10 точкам. Стрелками отмечены температуры регистрации характеристического времени релаксации  $\tau_x = 125$  мс для ранее обнаруженных дефектов [17].

гистрации согласуются с результатами исследований термостимулированных токов в TlInS<sub>2</sub> [18,25]. Соответствующие диапазоны температур  $\Delta_0 T$  (табл. 1) сопоставимы также с областями увеличения фотоотклика нелегированного образца. Зависимость стационарного фотоотклика от температуры приведена на рис. 5.

В спектре кристалла TlInS<sub>2</sub>+La наблюдается увеличение фотоотклика в соответствующих участках температур  $\Delta_0 T$  для дефектов BTE43, B5 и TE54, тогда как для дефекта TE2 рост фотоотклика практически отсутствует. В нелегированном кристалле фотоотклик не регистрируется в области температур 145–190 К (рис. 5), что может свидетельствовать об отсутствии перезарядки дефекта BTE43, ответственного за доминирующий максимум в спектрах TlInS<sub>2</sub>+La. Для дефекта BT23 заметна небольшая особенность, однако максимум смещен в сторону более высоких температур по сравнению с нелегированным образцом. Так, максимум фотоотклика при  $T = 132$  К соответствует температуре регистрации скорости термоэмиссии  $e_t = 800$  с<sup>-1</sup>. Это

Таблица 1. Параметры примесей в слоистых кристаллах TlInS<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub>+La

Дефекты	Параметры дефектов					
	TlInS <sub>2</sub> +La			TlInS <sub>2</sub>		
	$\Delta_0 T$ , К	$E_t$ , эВ	$\sigma_t$ , см <sup>2</sup>	$\Delta_0 T$ , К	$E_t$ , эВ	$\sigma_t$ , см <sup>2</sup>
TE2	98–115	0,2	$2,2 \cdot 10^{-14}$	93–110	0,16	$6,9 \cdot 10^{-15}$
BT23	115–135	0,25	$5,7 \cdot 10^{-13}$	115–135	0,18	$2,9 \cdot 10^{-16}$
BTE43	145–181	0,3	$5,0 \cdot 10^{-15}$			
B5	190–229	0,29	$4,9 \cdot 10^{-16}$	191–240	0,30	$1,8 \cdot 10^{-16}$
B7				240–300	0,43	$2,0 \cdot 10^{-15}$
TE54	270–320	0,57	$1,0 \cdot 10^{-13}$			

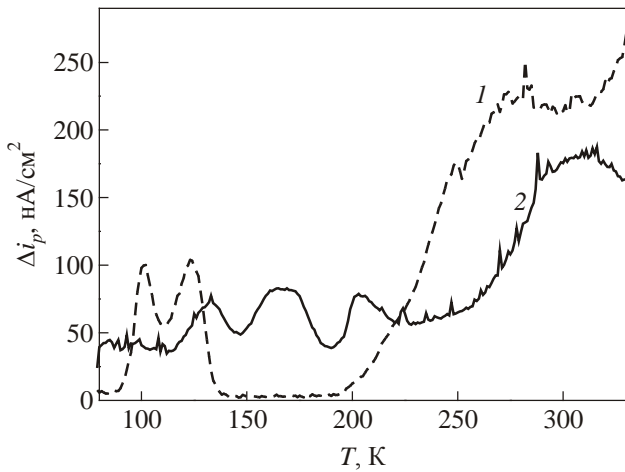


Рис. 5. Температурные зависимости стационарного фотоотклика нелегированного (1) и легированного лантаном (2) кристаллов TlInS<sub>2</sub>.

значение значительно превышает  $e_t = 300 \text{ c}^{-1}$ , соответствующее температуре регистрации максимального вклада перезарядки дефекта в фотоотклик в нелегированном кристалле ( $T = 123 \text{ K}$ ), что определялось максимальным изменением неравновесного заселения дефекта в цикле фотовозбуждение–релаксация.

Таким образом, можно сделать вывод, что в целом фотоэлектрическая активность дефектов TE2 и BT23 при легировании кристалла снижается.

На рис. 6 проведено сопоставление высоты максимума и температуры его регистрации в спектрах TlInS<sub>2</sub> (кривые 1, 3) и TlInS<sub>2</sub>+La (кривые 2, 4) в температурных областях регистрации дефектов TE2 (кривые 1, 2) и BT23 (кривые 3, 4).

Полученные зависимости типичны для экспериментов с оптическим способом создания неравновесного заполнения дефекта [26], когда уменьшение неравновесного заполнения дефекта с ростом температуры определяется увеличением скорости термоэмиссии:

$$e_t(T) = \sigma_t T^2 B \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\sigma_t$  — эффективное сечение захвата,  $B = \text{const}$  для данного материала,  $E_t$  — энергия термоактивации эмиссии,  $k$  — постоянная Больцмана. Для ловушки основных носителей заряда — дырок — в условиях, близких к стационарному фотовозбуждению, высота максимума имеет вид

$$P_i = \frac{W_i p_{t0}(T)}{g_1} = \frac{W_i N_t}{g_1 (1 + \beta)}. \quad (2)$$

Здесь  $W_i$  — характеристический коэффициент  $i$ -го спектра,  $g_1$  — скорость генерации неравновесных дырок,  $p_{t0}(T)$  — концентрация неравновесно заполненных дефектов при стационарном световом возбужде-

нии,  $N_t$  — концентрация дефектов,  $\beta$  — отношение скоростей опустошения и заполнения дефекта

$$\beta = \frac{e_t + e_p^0}{p_0 C_{pt} + e_n^0}, \quad (3)$$

где  $e_n^0$  — скорость оптического заполнения дефекта (переход электрона с дефекта в зону проводимости с поглощением фотона),  $e_p^0$  — скорость оптического опустошения дефекта (переход электрона из валентной зоны на дефект с поглощением фотона),  $C_{pt}$  — коэффициент захвата дырки из валентной зоны,  $p_0$  — концентрация неравновесных свободных дырок.

Учитывая уравнение (1), можно предположить, что снижение высоты пиков на легированном лантаном образце связано с уменьшением концентрации дефекта в процессе легирования кристалла, обусловленным образованием комплекса с участием собственного дефекта и атома легирующей примеси.

На вставке к рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе приведена диаграмма ( $W_i/P_i, e_{ti}$ ) для дефекта TE2 в координатах, соответствующих линеаризации уравнения (2) относительно  $e_{ti}$ . Хорошо заметно отличие характера зависимости на низкотемпературном крае области  $\Delta_0 T$ , соответствующей более низким значениям  $e_t$ . Для нелегированного образца зависимость линейна, что, согласно (2), свидетельствует о том, что в данном случае изменение с температурой светового заполнения дефекта главным образом определялось возрастанием скорости термоэмиссии. Зависимость для легированного кристалла не спрямляется в координатах ( $W_i/P_i, e_{ti}$ ). Аналогичная нелинейность диаграммы ( $W_i/P_i, e_{ti}$ ) наблюдается для дефекта BT23, где искажение

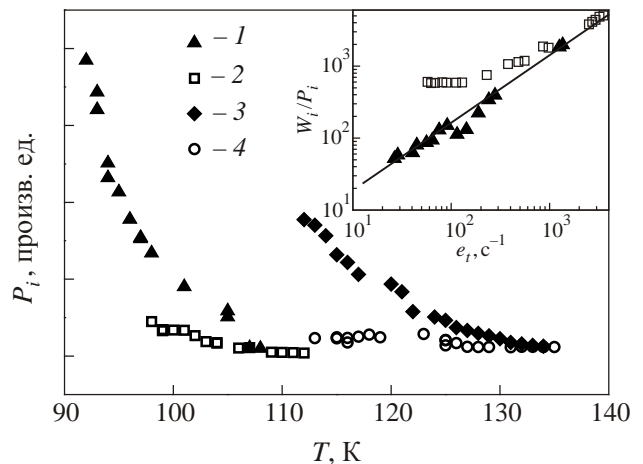


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей максимумов в полученных методом PICTS спектрах TlInS<sub>2</sub> (1, 3) и TlInS<sub>2</sub>+La (2, 4). Кривые 1 и 2 соответствуют регистрации дефекта TE2, 3 и 4 — дефекта BT23. На вставке: сопоставление высоты максимума в PICTS-спектре и соответствующей скорости термоэмиссии при регистрации перезарядки дефекта TE2.

заметно и на нелегированном кристалле, хотя более выражено на легированном. Отклонение от линейного характера зависимости характерно для низкотемпературного края области регистрации дефектов, тогда как с увеличением  $e_i$  зависимость имеет тенденцию к спрямлению. Эти данные не согласуются с предполагаемым изменением концентрации дефекта при легировании кристалла. Нелинейный характер диаграмм ( $W_i/P_i, e_{ii}$ ) можно объяснить либо ослаблением неравновесного заполнения дефекта  $p_{i0}$  за время действия импульса фотовозбуждения, либо уменьшением вклада термоэмиссии с дефекта в релаксацию фотоотклика.

Сравнение кинетик фотооткликов легированного и нелегированного кристаллов TlInS<sub>2</sub> обнаружило, что условие недостижения стационарного состояния фотовозбуждения, скорее, характерно для нелегированного кристалла, для которого зависимость ( $W_i/P_i, e_{ii}$ ) линейна. Для заполнения дефектов неравновесными носителями заряда использовалось световое возбуждение из области примесного поглощения TlInS<sub>2</sub> с энергией фотонов меньшей ширины запрещенной зоны ( $h\nu < E_g = 2,58$  эВ при  $T = 10$  К [27,28]). В этих условиях следует ожидать, что основным поставщиком неравновесных свободных носителей заряда будет изменение зарядового состояния дефектов при освещении. Соответственно, можно полагать, что и обратный процесс релаксации возбужденного состояния также будет содержать значительный вклад термоэмиссии с дефектов. Однако в кинетике спада фотоотклика обоих образцов хорошо различим начальный участок быстрой релаксации, сменяющийся более медленным процессом, сопоставимым с термоэмиссией с дефекта TE2. Вклад последней относительно небольшой. В этих условиях наличие начального участка быстрой релаксации фотоотклика следует интерпретировать как обусловленного участием иных дефектов и полагать, что релаксация фотоотклика содержит существенный вклад, связанный с изменением неравновесного заполнения дефектов, характеризующихся при данных температурах релаксацией более быстрой, чем  $1/\tau_p$ , где  $\tau_p$  — время жизни основных носителей заряда. Следовательно, начальный участок кинетики релаксации фотоотклика сопоставим с релаксацией неравновесных свободных носителей и его можно использовать для определения времени жизни основных носителей. Оценка времени жизни основных носителей заряда по тангенсу угла наклона начального участка кинетики релаксации фотоотклика представлена на рис. 7.

В спектре нелегированного кристалла заметно увеличение времени жизни на участках температур, сопоставимых с температурами регистрации перезарядки дефектов  $\Delta_0 T$ . Это можно объяснить, полагая, что концентрация обнаруженных дефектов сопоставима с концентрацией центров рекомбинации. Тогда электроны, поставляемые в зону проводимости при прямом

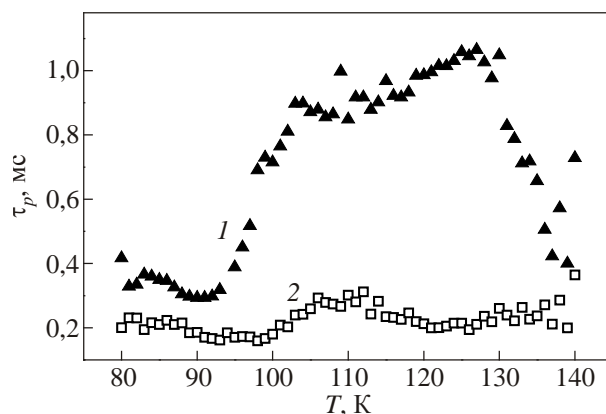


Рис. 7. Температурные зависимости времени жизни основных носителей заряда в кристаллах TlInS<sub>2</sub> (1) и TlInS<sub>2</sub>+La (2).

оптическом возбуждении дефекта (заполнение его дырками), способны изменить заселенность центров рекомбинации и изменить время жизни основных носителей — дырок. Преимущественное неравновесное заполнение дефекта в результате его прямого оптического возбуждения хорошо согласуется с использованной при фотовозбуждении энергией фотонов  $h\nu < E_g$ . В то же время оценка, времени жизни дырок в легированном лантаном кристалле дает приблизительно в 5 раз меньшее значение  $\tau_p$ , слабо изменяющееся в рассматриваемой области температур. Можно предположить, что уменьшение времени жизни в данном кристалле обусловлено образованием дополнительного центра рекомбинации в результате легирования кристалла. Это предположение согласуется с заметным на рис. 5 общим снижением фоточувствительности легированного кристалла. Также это согласуется с отмечавшимся в [11,12,21] усилением сегнетоэлектрических свойств при легировании кристалла лантаном.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Как известно, термоактивированный пироэлектрический ток может иметь как гомо-, так и гетерозарядную природу. Формирование гомо- и/или гетерозарядных поляризационных состояний в полупроводниковом кристалле связано с локальными полями, сосредоточенными на поверхности образца или же в его объеме соответственно [22,23,29]. Образование гетерозарядного поляризованного состояния в результате фотовозбуждения глубоководных примесных центров в объеме кристалла стимулирует появление в сегнетоэлектриках-полупроводниках обратного или внутреннего поля фотоэлектрета. Локальные электрические поля вокруг фотовозбужденных глубоких центров с «замороженной» гетерозарядной поляризацией индуцируют инверсионный пик на температурной зависимости пироэлектрического тока вблизи точки Кюри. Так называемый «прямой» пик на температурной зависимости пиро-

электрического тока вблизи точки Кюри индуцирован локальными электрическими полями от гомозарядов, сосредоточенных в приповерхностной области сегнетоэлектриков-полупроводников вблизи электродов [22,23,29].

Данные пирозлектрических и PICTS-исследований указывают на то, что за поляризацию кристалла  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  под действием света ответственны оптически возбужденные примеси или дефекты кристаллической решетки TE2, BT23, BTE43, B5 и B7. Согласно табл. 1, дефекты и примесные состояния TE2, BT23, B5, B7 идентифицированы и в структуре номинально чистых кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Таким образом, дефекты и примесные состояния TE2, BT23, B5 и B7 должны быть идентифицированы как собственные дефекты кристаллической структуры слоистых сегнетоэлектриков-полупроводников  $\text{TlInS}_2$ , присутствие которых неизбежно связано с условиями выращивания указанных соединений.

Среди факторов, неизбежно определяющих возникновение собственных дефектов в структуре номинально чистых кристаллов  $\text{TlInS}_2$  в процессе их роста, можно выделить следующие.

1. Нестехиометричность состава специально нелегированных халькогенидных полупроводников  $\text{TlInS}_2$ . Неизбежное отклонение состава  $\text{TlInS}_2$  от стехиометрии вызвано разностью упругости паров исходных компонентов в процессе их выращивания методом Бриджмена–Стокбаргера.

2. Наличие неорганических примесей в исходных компонентах, составе шихты и атмосферы, в которых кристаллы  $\text{TlInS}_2$  выращиваются и отжигаются.

Сложное, неконтролируемое распределение собственных дефектов по объему  $\text{TlInS}_2$  обуславливает специфику каждого отдельного образца  $\text{TlInS}_2$ , выбранного из разных технологических партий.

Влияние собственных дефектов и примесных состояний TE2, BT23 в  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  практически не сказывается на поведении  $i_p(T)$  в окрестности точки Кюри и внутри интервала IC-фазы. Тем не менее фотовозбуждение примесных состояний TE2 и BT23 обнаруживается в виде максимумов на температурной кривой термоактивированного тока при температурах  $\sim 95$  и  $\sim 130$  К. Указанные температуры хорошо согласуются с данными по термостимулированной проводимости и, возможно, связаны с термостимулированной деполяризацией объемных зарядов в  $\text{TlInS}_2+\text{La}$ . Не исключено, что на плотность и характер пространственного распределения объемных зарядов от фотовозбужденных TE2, BT23 примесных состояний и их перезарядку при указанных температурах оказывает существенное влияние сегнетоэлектрическая фаза  $\text{TlInS}_2+\text{La}$ , т.е. наличие в этой низкотемпературной фазе  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  сегнетоэлектрических доменов.

Примесное состояние BTE43, связанное с La, по-видимому, индуцирует возникновение в  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  «за-

мороженной» локальной поляризации, что проявляется в виде небольшого увеличения амплитуды пика  $i_p(T)$  в окрестности точки Кюри при активации этой примеси светом.

Поляризация оптически возбужденного в IC-фазе сегнетоэлектрика-полупроводника  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  обусловлена поляризацией пространственного гетерозаряда в объеме кристалла. Формирование внутреннего электрического поля, «замороженного» в объеме  $\text{TlInS}_2+\text{La}$  и имеющего фотозлектрическую природу, связано с гетерозарядами от фотоактивированной примеси B5. Можно предполагать, что и термоактивированная собственная примесь B5  $\text{TlInS}_2$  ответственна за аномалию на температурной кривой диэлектрической проницаемости в области IC-фазы в окрестности  $T \sim 206$  К [1–3,6,7,10].

Возникает следующий нетривиальный вопрос: почему собственная примесь B5 в  $\text{TlInS}_2$ , в отличие от других фоновых дефектов и примесных состояний, может индуцировать устойчивое внутреннее электрическое поле с гетерозарядной поляризацией при ее фото- или термоактивации. Поскольку перезарядка этой фоновой примеси приходится на температурный интервал существования IC-фазы в  $\text{TlInS}_2$ , ответ на этот вопрос непосредственно связан со специфическими особенностями IC-структуры. В самом деле, IC-фаза в  $\text{TlInS}_2$  представляет собой материальную среду, характеризующуюся аперриодичным расположением атомов вдоль кристаллографического направления  $c$ , в то время как вдоль других кристаллографических направлений порядок в расположении атомов не нарушается. Как следствие указанной аперриодичности, кристалл  $\text{TlInS}_2$  в IC-фазе обладает гигантским значением статической диэлектрической проницаемости  $\sim 10^3$ . Очевидно, что собственные примеси кристалла, у которых температурный интервал фото- или термоактивации приходится на IC-фазу, оказываются в окружении материальной среды с гигантской величиной статической диэлектрической проницаемости. Поскольку энергия активации примеси обратно пропорциональна величине диэлектрической проницаемости окружающей среды, примесь B5 легко может быть активирована воздействием света на кристалл в области IC-фазы. Описанный механизм фотоактивации примесного состояния B5 в IC-фазе  $\text{TlInS}_2$  и связанный с ним процесс формирования внутри кристалла внутреннего электростатического поля от гетерозарядной поляризации должен отразиться на аномальном поведении кривой  $i_p(T)$ , особенно внутри IC-фазы. Эта аномальность и была обнаружена нами в данной работе.

## 5. Заключение

Проведенные исследования указывают на то, что эффект от фото- или термовозбуждения собственных дефектов или примесных состояний, а также допированной примеси существенно зависит от микроскопи-



ческого окружения дефектов и примесей в реальной кристаллической структуре  $\text{TlInS}_2$ . Фотовозбуждение примесей в парафазе или низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе, когда кристаллическая решетка  $\text{TlInS}_2$  близка к «идеальной», оказывает лишь незначительное влияние на аномалию  $i_p(T)$  в окрестности точки Кюри. Фото- или термоактивизация собственных дефектов или примесей, а также допированной примеси в области существования IC-фазы может индуцировать в кристалле  $\text{TlInS}_2$  устойчивое фото- или термоэлектретное состояние. Фото- или термовозбужденная собственная или легированная примесь в частично разупорядоченной среде IC-фазы представляет собой разновидность заряженного дефекта или примеси. Суммарные поля от заряженных дефектов или примесей формируют в кристалле  $\text{TlInS}_2$  устойчивое поляризованное состояние с достаточно большим временем релаксации. Очевидно, что объемные заряды в  $\text{TlInS}_2$  и связанные с ними внутренние электрические поля должны оказывать заметное влияние на все физические свойства кристаллов  $\text{TlInS}_2$ , особенно вблизи точек структурных ФП в них.

1. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.А. Салаев, Ф.А. Микайлов, *ФТТ* **35**, 348 (1993).
2. К.Р. Аллахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов, *ФНТ* **26**, 76 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 56 (2000)].
3. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.А. Салаев, Т.С. Мамедов, *ФТТ* **34**, 1829 (1992).
4. Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, *ФТТ* **33**, 1797 (1991).
5. Ю.В. Илизавский, В.М. Стернин, Р.А. Сулейманов, Ф.М. Салаев, М.Ю. Сеидов, *ФТТ* **33**, 104 (1991).
6. S.S. Babaev, E. Basaran, T.G. Mammadov, F.A. Mikailov, F.M. Salehli, M.H.Yu. Seyidov, and R.A. Suleymanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1985 (2005).
7. Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов, *ФТТ* **38**, 3 (1996).
8. Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов, *ФНТ* **21**, 1241 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 950 (1995)].
9. W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Yes, and H.G.V. Schnering, *Phys. Rev. B* **26**, 3211 (1982).
10. M.H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, and F. Salehli, *ФТТ* **51**, 2365 (2009).
11. M.H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, C.C. Бабаев, Т.Г. Мамедов, А.И. Наджафов, Г.М. Шарифов, *ФТТ* **51**, 250 (2009).
12. M.H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, F. Salehli, C.C. Бабаев, Т.Г. Мамедов, А.И. Наджафов, Г.М. Шарифов, *ФТТ* **51**, 533 (2009).
13. S. Özdemir, R.A. Suleymanov, and E. Civan, *Solid State Commun.* **96**, 757 (1995).
14. S. Özdemir, R.A. Suleymanov, K.R. Allakhverdiev, F.A. Mikailov, and E. Civan, *Solid State Commun.* **96**, 821 (1995).
15. S. Özdemir, R.A. Suleymanov, E. Civan, and T. Firat, *Solid State Commun.* **98**, 385 (1996).
16. S. Özdemir and R.A. Suleymanov, *Solid State Commun.* **101**, 309 (1997).
17. D.V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
18. M.H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, A.P. Odrinsky, A.I. Nadjafov, T.G. Mammadov, and E.G. Samadli, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, N5, 05FC08-1 (2011).
19. Ch. Hurter, M. Boilou, A. Mitonneau, and D. Bois, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 821 (1978).
20. И.А. Давыдов, А.П. Одринский, *РЖ: Электроника* **11**, 4 (1990).
21. M.H.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, and F. Salehli, *J. Appl. Phys.* **108**, 024111 (2010).
22. В.М. Фридкин, *Сегнетоэлектрики-полупроводники*, Наука, Москва (1976).
23. В.М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики*, Наука, Москва (1979).
24. S. Özdemir, R.A. Suleymanov, M. Bucurgat, and E. Bulur, *Turkish J. Phys.* **23**, 1013 (1999).
25. S. Özdemir and M. Bucurgat, *Current Applied Physics* **13**, 1948 (2013).
26. А.П. Одринский, *ФТП* **39**, 660 (2005).
27. J.A. Kalomiros and A.N. Anagnostopoulos, *Phys. Rev. B* **50**, 7488 (1994).
28. K.R. Allakhverdiev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov, and N.Z. Gasanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1291 (2003).
29. М.Ю. Сеидов, А. Сулейманов, Р. Хамоев, *ФТТ* **48**, 1270 (2006).

#### Photoelectrical properties of defects in La-doped $\text{TlInS}_2$ layered crystal

MirHasan Yu. Seyidov, Rauf A. Suleymanov, Elif Acar, A.P. Odrinsky, T.G. Mammadov, A.I. Nadjafov, and V.B. Aliyeva

Undoped and La-doped  $\text{TlInS}_2$  single crystals have been investigated by the photo-induced current transient spectroscopy (PICTS) method. The characteristics of electrically active defects such as capture cross-section, thermal activation energy and temperature interval of defect recharging have been determined. The pyroelectrical properties of  $\text{TlInS}_2\text{:La}$  have been investigated as well. The defect responsible for pyrocurrent anomalies has been established.

PACS: 61.44.Fw Incommensurate crystals;  
77.80.B– Phase transitions and Curie point;  
**77.80.–e** Ferroelectricity and antiferroelectricity.

Keywords: phase transitions, incommensurate phase, the photoactivated impurity, electret polarization.