

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАЗИОДНОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА $\text{TlInTe}_2$

А. П. Одринский<sup>1</sup>, S. Goren<sup>2</sup>, Г. А. Одринский<sup>1</sup>, М. -Н. Yu Seyidov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова, 13, 210009 Витебск, Беларусь,  
e-mail: a.odrinsky@gmail.com*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Gebze Technical University, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey,  
e-mail: serdargoren@gtu.edu.tr*

Методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS) исследованы процессы делокализации заряда в квазиодномерном кристалле  $\text{TlInTe}_2$ . Этот кристалл имеет большие перспективы для применения в термоэлектронике вследствие его чрезвычайно низкой теплопроводности. Четыре центра локализации заряда с энергией активации термоэмиссии в диапазоне 0.1–0.47 eV впервые наблюдались в этом эксперименте. Их природа предположительно связана с собственными структурными дефектами кристалла, либо характерными технологическими примесями.

**Ключевые слова:** центры локализации заряда; PICTS; термоэлектрические материалы; 1-D кристаллы.

## PHOTO-INDUCED CURRENT TRANSIENT SPECTROSCOPY OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL CRYSTAL OF $\text{TlInTe}_2$

A. P. Odrinsky<sup>1</sup>, S. Goren<sup>2</sup>, H. A. Odrzynski<sup>1</sup>, M. -N. Yu Seyidov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Technical Acoustics, NAS Belarus, Lyudnikov Ave. 13, Vitebsk BY-210009, Belarus*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Gebze Technical University, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey  
Corresponding author: A. P. Odrinsky (a.odrinsky@gmail.com)*

Photoinduced current transient spectroscopy (PICTS) was used to study the processes of charge delocalization in quasi-one-dimensional crystal of  $\text{TlInTe}_2$ . The crystal has a great potential for thermoelectric applications due to its very low thermal conductivity. Four centres of charge localization with activation energies ranging between 0.1–0.47 eV were observed for the first time in this experiment. We attribute these centres to native structural defects or characteristic impurity contaminations.

**Key words:** charge localization centers; PICTS; thermoelectric materials; 1-D crystals.

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении ряда лет наблюдается устойчивый рост интереса исследователей к низкоразмерным системам, в которых в силу ограничений в движении свободных носителей заряда квантово-механические явления проявляются при повышенных температурах, вплоть до комнатной температуры и выше. К таким материалам относятся и квазиодномерные или 1D-кристаллы  $\text{TlInTe}_2$ . При значительной анизотропии, обусловленной цепочечной структурой решетки,  $\text{TlInTe}_2$  обладает рядом весьма необычных свойств. Например, в работе [1] обнаружено положительное значение коэффициента изменения с температурой краевого поглощения света в кристалле, интерпретированный авторами, как увеличение ширины запрещенной зоны с ростом

температуры. Сообщалось также об отрицательном дифференциальном сопротивлении кристалла [1] и самопроизвольно возникающих осцилляциях тока, наблюдавшихся в широком диапазоне температуры от температуры жидкого азота до комнатной [1, 2]. В работе [3] на  $\text{TlInTe}_2$  наблюдали акустофотовольтаический эффект – возникновение фотовольтаической эдс при совместном возбуждении кристалла акустическими колебаниями 15–50 КHz и освещении с  $h\nu \sim 0.6\text{--}1\text{ eV}$  [4]. В последние годы значительный интерес вызвала чрезвычайно низкая теплопроводность кристалла [5], составляющая  $\sim 0.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Объясняется это значительной анизотропией кристаллической структуры - относительно жестких цепочек тетраэдров  $\text{InTe}_4$ , соединенных общими узлами, построенных на связи ковалентного типа, связанных между собой относительно слабо ионами  $\text{Tl}^{+1}$  [6]. В результате возникает значительный ангармонизм фонон-фононного рассеивания – смешение акустических и низкоэнергетических оптических фононов [7]. Теплопроводность кристалла, которая втрое ниже, чем у широко используемого в коммерчески доступных устройствах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $1.4\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ), открывает перспективу эффективного использования  $\text{TlInTe}_2$  в термоэлектронике [6-8]. Вместе с тем электронная подсистема  $\text{TlInTe}_2$  исследована недостаточно [9]. Мы использовали фотоэлектрическую релаксационную спектроскопию [10] для изучения процессов делокализации заряда с дефектов кристаллической структуры (центров локализации носителей заряда (ЦЛЗ)).

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Кристалл  $\text{TlInTe}_2$  обладал проводимостью  $p$ -типа с концентрацией носителей заряда  $\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  при 300 К. Образец имел форму вытянутого параллелепипеда размерами  $1.0 \times 0.15 \times 6\text{ mm}$ . Омические контакты формировались заливкой торцов образца карбоновой пастой. Таким образом, отслеживалось протекание тока вдоль оси максимальной спайности, кристаллографической оси  $c$ . Расстояние между контактами составляло 4.5 mm. Световое возбуждение падало перпендикулярно фронтальной поверхности кристалла. Измерительная установка и методика измерений не отличались от описанных в [10]. Регистрация кинетики релаксации фотоотклика проводилась в процессе нагрева образца со скоростью  $\sim 2\text{ K/min}$  в диапазоне температур 78–330 К с шагом 1 К. Использовалось поточечное накопление и усреднение кинетики сигнала (64 реализации), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени  $\Delta t = 7.5 \cdot 10^{-5}\text{ s}$ . При регистрации кинетики сигнала использовали типовую в измерениях фототока первичную измерительную цепь, составленную из последовательного соединения образца с сопротивлением нагрузки и источником напряжения – 1.5 V.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено пять циклов измерений с регистрацией данных по методикам фотоэлектрической релаксационной спектроскопии. Изменения с температурой амплитуды фотоотклика кристалла приведены на рис. 1. Кривые пронумерованы в соответствии с последовательностью проведения испытаний, включавших, соответственно, регистрацию наборов данных об изменении с температурой кинетики фотоотклика кристалла. Для кривой 2, полученной с возбуждением фотонами с энергией  $h\nu = 0.905\text{ eV}$ , плотность потока фотонов на поверхности образца составляла  $\sim 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ . Остальные кривые нормированы относительно кривой 2 к постоянной плотности потока фотонов с учетом спектральной характеристики источника света.

Можно отметить, что температурная зависимость фотоотклика для всех кривых носит повторяющийся характер. Кривые 4 и 5, полученные с использованием возбуждения поляризованным светом с ориентацией  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и соответственно  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , также практически совпадают. Относительно небольшие изменения наблюдаются для них и кривой 2, полученной с возбуждением неполяризованным светом и той же энергии фотонов.

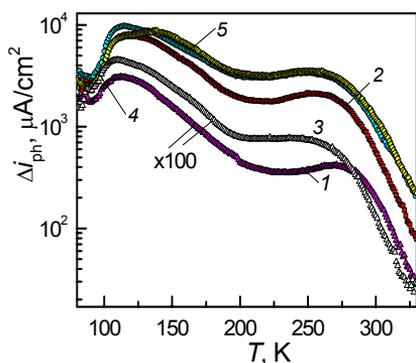


Рис. 1. Температурная зависимость фототока. Кривая 1 получена при возбуждении с  $h\nu = 1.09$  eV; 2 – 0.91 eV; 3 – 1.20 eV; 4, 5 – 0.91 eV. Кривые пронумерованы в последовательности проведения регистраций, скорректированы на постоянный поток фотонов с учетом спектра ДКСШ-500

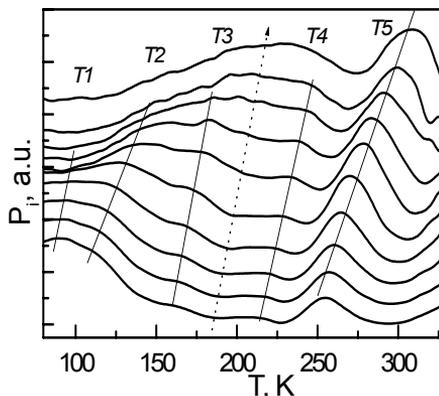


Рис. 2. Наборы PICTS-спектров, полученных на кристалле TlInTe₂ при возбуждении с  $h\nu = 1.09$  eV. Стрелкой указана последовательность характеристического времени релаксации спектра: 45.3 ms, 35.0 ms, 26.8 ms, 18.6 ms, 10.4 ms, 4.99 ms, 2.80 ms, 1.57 ms, 0.95 ms, 0.54 ms. Спектры нормированы по высоте доминирующего максимума и последовательно смещены по оси ординат

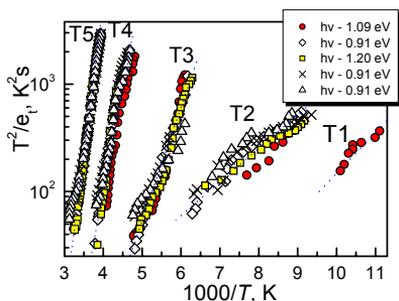


Рис. 3. Зависимость от температуры активации процессов делокализации заряда с ЦЛЗ кристалла TlInTe₂

Параметры ЦЛЗ					
	$\Delta_0 T, K$	$E_t, eV$	$\sigma_t, cm^2$	$\sigma_{  }, cm^2$	$\sigma_{\perp}, cm^2$
T1	90–103	0.10	$3.7 \cdot 10^{-16}$	$3.0 \cdot 10^{-17}$	$1.3 \cdot 10^{-15}$
T2	110–158	0.05	$1.3 \cdot 10^{-21}$	$1.1 \cdot 10^{-22}$	$4.4 \cdot 10^{-21}$
T3	164–208	0.15	$3.4 \cdot 10^{-19}$	$2.8 \cdot 10^{-20}$	$1.2 \cdot 10^{-18}$
T4	214–260	0.37	$5.6 \cdot 10^{-16}$	$4.6 \cdot 10^{-17}$	$1.9 \cdot 10^{-15}$
T5	254–307	0.47	$2.6 \cdot 10^{-15}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$	$8.8 \cdot 10^{-15}$

На рис. 2 представлен набор PICTS-спектров, полученных при возбуждении кристалла  $\text{TlInTe}_2$  фотонами с энергией  $h\nu = 1.09 \text{ eV}$ . Прямыми линиями отмечено смещение температурной позиции максимума в спектрах, соответствующих различным характеристическим временам релаксации. Это смещение обнаруживает изменение характеристического времени релаксации с ростом температуры, типичные для DLTS регистрации термоэмиссии неравновесного заполнения дефектов, которое следует сопоставить активации процесса делокализации заряда с ЦЛЗ. В спектрах можно различить пять процессов, обозначенных как T1–T5, отмеченных на рисунке пунктирными прямыми. Подобный вид спектров наблюдался на всех наборах данных, тогда как перекрывающиеся пики T1 и T2 уверено различимы лишь в спектрах с  $h\nu = 1.09 \text{ eV}$ . Зависимость от температуры скорости делокализации заряда при активации процессов в кристалле  $\text{TlInTe}_2$  показана на рис. 3. В Таблице приведены диапазоны температуры регистрации делокализации –  $\Delta_0 T$ , а также полученные по стандартной методике DLTS-анализа параметры центров:  $E_t$  - энергия термоактивации и  $\sigma_t$  - эффективное сечение захвата для ЦЛЗ, ответственных за обнаруженные процессы делокализации заряда. При анализе предполагалась акцепторная природа ЦЛЗ. Для расчета  $\sigma_t$  использовали оцененное экспериментально значение эффективной массы дырки в  $\text{TlInTe}_2$   $m_h = 0.79 m_e$  [11], где  $m_e$  – масса свободного электрона. Также в Таблице даны оценки  $\sigma_t$  для полученной расчетом из первых принципов эффективной массы движения дырки вдоль тетрагональной оси  $c$  и перпендикулярно –  $4.2 m_e$  и  $0.35 m_e$ , соответственно [12].

На рис. 1 доминирующее положение в спектрах занимают пики T2 и T5. Высокая интенсивность этих процессов свидетельствует о значительной концентрации соответствующих ЦЛЗ и предполагает их существенное влияние на параметры кристалла в целом. Действительно, область  $\Delta_0 T$  для T5 хорошо сопоставима области температуры активации проводимости кристалла [13].  $\Delta_0 T$  - область регистрации T2 хорошо сопоставима изменению механизма проводимости – от прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка до проводимости, обусловленной изменением зарядового состояния дефекта [14]. Также, в области  $\Delta_0 T$  для T2 изменяется анизотропия проводимости кристалла, от различия на два порядка при низкой температуре практически до отсутствия анизотропии при более высокой температуре [14]. Однако, по данным [13], в этой высокотемпературной области анизотропия проводимости нелегированного  $\text{TlInTe}_2$  составляет два порядка. Таким образом можно заключить, что дефектно-примесный состав кристалла способен существенно менять анизотропию проводимости кристалла. В пользу этого свидетельствует и усиление анизотропии  $\text{TlInTe}_2$  до трех порядков величины, с усилением проводимости вдоль оси  $c$  при легировании кристалла висмутом [13].

Пик T2 имеет размытую структуру и, по-видимому, обусловлен наложением нескольких процессов делокализации. Это может вести к некоторому смещению оценки  $E_t$ , тем не менее энергия термоактивации T2 близка энергии активации проводимости в этом диапазоне температуры –  $0.04 \text{ eV}$  [15].

Обособленное положение пика T5 в спектрах позволило провести анализ формы пика на основе модели «single trap», отслеживая разницу температурных положений максимума и полувысоты пика. Уширение на высокотемпературном крыле пика составляло от 15 % при малых темпах термоэмиссии, а при больших темпах термоэмиссии – до 40–80 %. Уширение может быть связано как с погрешностью экспери-

мента регистрации статистического процесса делокализации заряда (локальной электрической неоднородностью и т.д.), так и с анизотропией кристалла (уменьшение эффективной плотности состояний в 1D кристалле). Отметим, что мы исследовали номинально нелегированный  $\text{TlInTe}_2$  и обнаруженные ЦЛЗ следует сопоставить собственным дефектам кристалла, либо характерным технологическим примесям. Можно предположить, что интенсивный процесс делокализации T5 связан с характерным для кристалла дефектом - вакансией таллия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом PICTS впервые исследованы центры локализации заряда – собственные дефекты либо характерные технологические примеси 1D-кристалла  $\text{TlInTe}_2$ . Из данных литературы следует способность центров локализации заряда влиять на анизотропию проводимости кристалла, важная для эффективного применения  $\text{TlInTe}_2$  в термоэлектронике. Сделано предположение о связи интенсивного процесса делокализации, протекающего в области температуры 250–300 К со структурным дефектом – вакансией таллия.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Haniyas, M. On the non-linear properties of  $\text{TlInX}$ , ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ternary compounds / M. Haniyas [et al.] // *Physica B* – 1989. – Vol. 160, – P. 154-160.
2. Haniyas, M. Quasiperiodic and chaotic self-excited voltage oscillations in  $\text{TlInTe}_2$  / M. Haniyas [et al.] // *Phys.Rev. B* – 1994. Vol. 49, № 24. – P. 16994.
3. Gojaev, E.M. Acoustophotovoltaic Effect in  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlInTe}_2$ , and  $\text{TlGaTe}_2$  Single Crystals / E.M. Gojaev [et al.] // *Inorganic Materials* – 2007. – Vol. 43, № 10. – P. 1059–10.
4. Abdullaev, G.B. A New Acoustovoltaic Effect / G.B. Abdullaev, G.D. Guseinov and V.D. Rustamov // *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR*, – 1976. –Vol. 32, № 1. – P. 20–21.
5. Matsumoto, H. Systematic investigation of the thermoelectric properties of the  $\text{TMTe}_2$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ , or  $\text{Tl}$ ) / H. Matsumoto [et al.] // *J.Appl.Phys.* – 2008. – Vol. 104 – P. 073705.
6. Guangqian, Ding Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type  $\text{TlInTe}_2$  / Guangqian Ding // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6 – P. 13269.
7. Manoj, K. Intrinsic Rattler-Induced Low Thermal Conductivity in Zintl Type  $\text{TlInTe}_2$  J. / K. Manoj [et al.] // *Am. Chem. Soc.* – 2017, – Vol. 139, № 12 – P. 4350–4353.
8. Dresselhaus, M.S. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials / M.S. Dresselhaus [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, - P. 1043–1053.
9. Panich, A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors / A.M. Panich // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – Vol. 20. – 293202 (42pp).
10. Одринский А.П., Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника  $\text{TlInS}_2\text{:La}$ . / А.П. Одринский [и др.] // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56, №8. – С. 1554–1558.
11. Guseinov, G.D. On Some Properties of  $\text{TlInS}_2$  ( $\text{Se}_2$ ,  $\text{Te}_2$ ) Single Krystals. / G.D. Guseinov [et al.] // *Phys.Stat.Sol.(b)*. – 1969. – Vol. 34, №.1. – P. 33-44.
12. Оруджев, Г.С. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения  $\text{TlInTe}_2$ . / Г.С. Оруджев [и др.] // *ФТТ*. – 2006. - Т. 48, № 1. – С. 40–43.
13. Наджафов, А.И. Точечные дефекты висмута в кристаллах  $\text{TlInTe}_2$ , электрофизические и диэлектрические свойства твердых растворов / А.И. Наджафов [и др.] // *ФТТ*. – 2022. - Т. 64, № 7. – С. 816–822.
14. Абдуллаев, Ф.Н. Анизотропия проводимости и локализации носителей заряда в монокристаллах  $\text{TlInTe}_2$ . / Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев // *ФТТ*. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1180–1183.
15. Al-Ghamdi, A.A. Growth and electrical characterization of  $\text{TlInTe}_2$  single crystal / A.A. Al-Ghamdi [et al.] // *J. King Abdulaziz Univ.Sci.* – 2008. – Vol. 20, – P. 27–38.