

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{TlInS}_2$

© С.Н.Мустафаева, М.М.Асадов, В.А.Рамазанзаде

Центр методологии изобретательства,  
Баку, Азербайджан  
(Поступила в Редакцию 9 февраля 1995 г.)

В выращенных слоистых монокристаллах  $\text{TlInS}_2$  изучены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и электропроводности поперек слоев в диапазоне частот  $10^3 - 3 \cdot 10^7$  Hz. Показано, что при частотах  $f < 6.4 \cdot 10^5$  Hz  $\text{tg } \delta = 1.106 f^{-0.5}$ , а при  $f > 10^6$  Hz  $\text{tg } \delta = 5.22 \cdot 10^{-8} f^{0.7}$ . Диэлектрическая проницаемость образцов из  $\text{TlInS}_2$  в указанной области частот изменялась от 9.56 до 13.1. В частотной области  $10^3 - 10^5$  Hz  $\sigma \sim f^{0.5}$ , в области  $10^5 - 10^6$  Hz наблюдался  $f^{0.8}$ -закон для проводимости, при  $f \geq 10$  Hz  $\sigma \sim f^2$ . Установлено, что поперек слоев монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  в переменных электрических полях частотой  $10^5 - 10^6$  Hz имеет место прыжковый механизм переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Оценены плотность состояний вблизи уровня Ферми  $N_F = 6.5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , разброс ловушечных состояний  $J \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , среднее время прыжка  $\tau = 2 \mu\text{s}$  и среднее расстояние прыжка  $R = 117 \text{ \AA}$ .

Монокристаллы  $\text{TlInS}_2$ , имеющие слоистую структуру и описывающиеся пространственной группой  $C_{2h}^6 C2/c$  [1], обладают достаточно высоким электрическим сопротивлением  $\rho \simeq 10^{11} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 293 \text{ K}$  и малой концентрацией свободных носителей заряда в разрешенной зоне. Эти кристаллы характеризуются наличием глубоких уровней в запрещенной зоне ( $E_g = 2.5 \text{ eV}$  при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $E_t = 0.5 - 0.7 \text{ eV}$ ) [2], которые обусловлены присутствием структурных дефектов, таких как вакансии, примеси внедрения и дислокации. Существованию таких дефектов приписывается высокая плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми. С этой точки зрения монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  являются интересным объектом для исследования их в переменных электрических полях.

Исследования электрических свойств, в частности проводимости полупроводниковых материалов в переменных электрических полях, дают информацию о природе процессов переноса заряда, о локализованных состояниях в запрещенной зоне. Такие измерения позволяют определить также диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, показатель преломления и оптический коэффициент поглощения. Для установления механизма переноса весьма существенно знание частотной зависимости этих параметров. В литературе есть

сведения об исследовании характера частотной дисперсии диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  в радиочастотном диапазоне ( $10^3$ – $10^7$  Hz) при низких температурах (160–230 K) [3], когда основную роль играют релаксационные потери. При комнатной температуре, когда монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  имеют заметную электропроводность в переменных электрических полях (*ac*-проводимость), основным видом диэлектрических потерь становятся потери на электропроводность. В этом плане слоистые монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  не изучены.

В настоящей работе приведены результаты изучения электрофизических свойств монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  в переменных электрических полях.

Монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  были выращены нами вертикальным методом Бриджмена. Предварительно синтезированные из элементов Tl, In, S высокой степени чистоты поликристаллы  $\text{TlInS}_2$  помещались в кварцевую ампулу с зауженным концом, которая после вакуумирования до  $10^{-2}$  Pa опускалась с постоянной скоростью в трубчатой печи с градиентом температуры. При этом вначале в печи при температуре 1050 K расплавлялся весь исходный  $\text{TlInS}_2$ . Скорость эффективной кристаллизации  $\text{TlInS}_2$  была равна скорости перемещения ампулы и составляла 1–2 mm/h. Жидкий  $\text{TlInS}_2$ , находящийся в конце ампулы, кристаллизуется в первую очередь и служит затравкой для последующего выращивания монокристалла. Выращенные монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  имели тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки  $a = 8.0$ ,  $c = 6.7$  Å и легко скалывались. Они имели длину 50–60 mm, диаметр 16–18 mm и были оранжево-желтого цвета; поверхность монокристаллов с обеих сторон была оптически зеркальной. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

Образцы из  $\text{TlInS}_2$  были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна *C*-оси кристалла. В качестве контактного материала была использована притертая алюминиевая фольга. Толщина монокристаллических пластинок  $\text{TlInS}_2$  была равна 0.05–0.08 см, а площадь обкладок составляла 0.80–0.96 см<sup>2</sup>.

В процессе электрических измерений образец помещался в экранированную измерительную ячейку. Электрическое поле прикладывалось поперек естественных слоев монокристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Амплитуда приложенного переменного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики образцов из  $\text{TlInS}_2$ . Измерения проводились в частотной области  $10^3$ – $3 \cdot 10^7$  Hz. На частотах  $10^3$ – $10^6$  Hz использовался мост Е7–12, а в области частот  $4 \cdot 10^6$ – $3 \cdot 10^7$  Hz измерения были проведены с помощью куметра ВМ-560. Все измерения проводились при  $T = 293$  K.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты изучения зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  от частоты  $f$  в монокристаллических образцах  $\text{TlInS}_2$  (кривая 1). Кривая зависимости  $\text{tg } \delta(f)$  имела две ветви: спадающую (в частотной области  $10^3$ – $6.4 \times 10^5$  Hz) и возрастающую (в частотной области  $6.4 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^7$  Hz). Экспериментальные результаты хорошо аппроксимировались следующей эмпирической формулой:

$$\text{tg } \delta = \frac{1.106}{\sqrt{f}} + 5.22 \cdot 10^{-8} f^{0.7}. \quad (1)$$

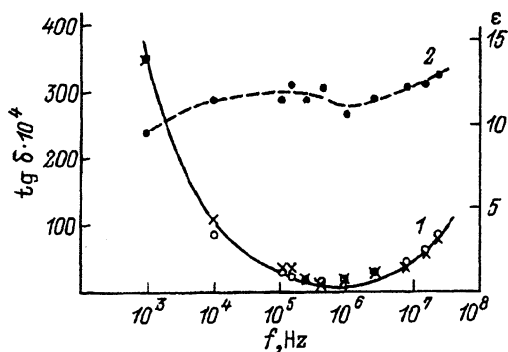


Рис. 1. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) от частоты для образцов монокристаллов  $TlInS_2$  при  $T = 293$  К.

Для кривой 1 кружки — экспериментальные данные, крестики — расчет по формуле (1).

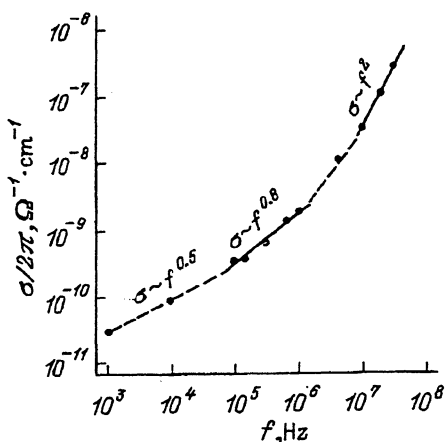


Рис. 2. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов  $TlInS_2$  при  $T = 293$  К.

Относительная ошибка между расчетными и экспериментальными результатами составляла 4–5%. При  $f < 6.4 \cdot 10^5$  Hz  $tg \delta = 1.106 f^{-0.5}$ , а при  $f > 10^6$  Hz  $tg \delta = 5.22 \cdot 10^{-8} f^{0.7}$ .

В указанной области частот ( $10^3 - 3 \cdot 10^7$  Hz) нами измерены также величины электрической емкости образцов из  $TlInS_2$ . Минимальное значение емкости наблюдалось при  $f = 10^3$  Hz и составляло  $\sim 10$  pF. Максимальную емкость образцы  $TlInS_2$  имели на частоте  $f = 3 \cdot 10^7$  Hz ( $C_{max} = 14$  pF).

По значениям емкости образцов  $TlInS_2$  при различных частотах рассчитаны значения диэлектрической проницаемости, которая изменялась от 9.56 до 13.1 (кривая 2 на рис. 1). Эти значения  $\epsilon$  в 3–4 раза превышали значения высокочастотной диэлектрической проницаемости, вычисленной из колебательных спектров кристаллов  $TlInS_2$  [4]. Завышенные в 3–4 раза значения  $\epsilon$  в частотной области  $10^4 - 10^7$  Hz по сравнению с высокочастотной диэлектрической проницаемостью, вычисленной из решеточного поглощения, наблюдались также при изучении электрических свойств аналогичных монокристаллов  $TlInS_2(Se_2)$  на переменном токе [5]. Большие значения  $\epsilon$  в монокристаллах  $TlInS_2(Se_2)$  [6] связывают с образованием «хвоста» плотности состояний за счет наличия большого числа собственных дефектов.

Полученные нами значения  $\epsilon$  совпадали по порядку величины с низкочастотной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 8.5$ ), вычисленной из колебательных спектров кристаллов  $TlInS_2$  [4].

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты изучения частотной зависимости проводимости монокристаллов  $TlInS_2$  при  $T = 293$  К. В частотной области  $10^3 - 10^5$  Hz  $\sigma \sim f^{0.5}$ , в области  $10^5 - 10^6$  Hz наблюдался  $f^{0.8}$ -закон для проводимости, после чего наклон этой зависимости становился суперлинейным, а при  $f = 10^7$  Hz

и выше наблюдался квадратичный закон  $\sigma \sim f^2$ . Экспериментальные результаты и полученная зависимость  $\sigma \sim f^{0.8}$  свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми [6]

$$\sigma(f) = (\pi^3/96)e^2 k T N_F^2 a^5 f [\ln(\nu_{ph}/f)]^4, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми,  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации,  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ,  $\nu_{ph}$  — фоновая частота.

Выражение (2) позволяет вычислить плотность состояний на уровне Ферми по экспериментально найденным значениям проводимости  $\sigma(f)$ . Для  $\text{TlInS}_2$  значение  $\nu_{ph}$  составляет порядка  $10^{12}$  Hz. Вычисленное по формуле (2) значение  $N_F$  при  $T = 293$  K и  $f = 3.2 \cdot 10^5$  Hz составило  $6.5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Для радиуса локализации взято значение  $a = 16 \text{ \AA}$  по аналогии с бинарными сульфидами [7].

Согласно теории прыжковой проводимости в переменных электрических полях [6], по формуле

$$\tau^{-1} = \nu_{ph} \exp(-2R\alpha) \quad (3)$$

можно определить среднее время прыжка  $\tau$  носителя заряда из одного локализованного состояния в другое. В формуле (3)  $R$  — среднее расстояние прыжка. Экспериментально  $\tau^{-1}$  находится как средняя частота, при которой наблюдается  $f^{0.8}$ -закон для проводимости. Из полученной нами экспериментальной зависимости  $\sigma(f)$  для  $\tau^{-1}$  взято значение  $5 \cdot 10^5$  Hz. Это соответствует тому, что среднее время прыжка составляет  $\tau = 2 \mu\text{s}$ . При этом среднее расстояние прыжка, вычисленное по формуле

$$R = (1/2\alpha) \ln(\nu_{ph}/f), \quad (4)$$

составило  $R = 117 \text{ \AA}$ .

По формуле [6]

$$(4/3)\pi R^3 N_F (J/2) = 1 \quad (5)$$

оценили разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми:

$$J = 4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

Интересной особенностью зависимости  $\sigma(f)$  является квадратичная область  $\sigma \sim f^2$  при  $f > 10^7$  Hz. Такого типа проводимость считают обусловленной оптическими переходами в полупроводниках и описывают выражением [6]

$$\sigma(f) = (\pi e^2 / \hbar) N_F^2 a^5 (hf)^2 [\ln(I_0/hf)]^4, \quad (6)$$

где  $I_0$  определяется из соотношения

$$I = I_0 \exp(-R\alpha), \quad (7)$$

$I$  — резонансная энергия двух локализованных центров, удаленных на расстояние  $R_f$  друг от друга,

$$R_f = (1/\alpha) \ln(2I_0/hf). \quad (8)$$

Таким образом, оценены плотность состояний вблизи уровня Ферми  $N_F = 6.5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , разброс ловушечных состояний  $J = 4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , среднее время прыжка  $\tau = 2 \mu\text{s}$  и среднее расстояние прыжка  $R = 117 \text{ \AA}$ .

#### Список литературы

- [1] Isaacs T.J., Feichter J.D. J. Sol. Stat. Chem. **14**, 3, 260 (1975).
- [2] Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Материалы IV Всесоюз. симпози. «Неоднородные электронные состояния». Новосибирск. ИНХ СО АН СССР (4–6 марта 1991). С. 198–199.
- [3] Salaev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A. Ferroelectrics **131**, 1, 163 (1992).
- [4] Сырбу Н.Н., Нойманн Х., Собоутта Х., Риде В. ФТП **27**, 1, 41 (1993).
- [5] Дарвиш А.М., Бахышов А.Э., Тагиров В.И. ФТП **11**, 4, 780 (1977).
- [6] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1974). 472 с.
- [7] Augelli V., Manfredotti C., Murri R., Piccolo R., Vasanelly L. Nuovo Cimento. **B38**, 2, 327 (1977).