

03

Диэлектрические свойства и перенос заряда в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ на постоянном и переменном токе

© С.Н. Мустафаева¹, М.М. Асадов², А.И. Джаббаров¹

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Институт химических проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com, mirasadov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2013 г.)

Приведены экспериментальные результаты изучения температурной и частотной зависимостей проводимости на постоянном и переменном токе, дисперсии диэлектрических коэффициентов выращенных монокристаллов твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$. Установлены природа диэлектрических потерь, прыжковый механизм переноса заряда, оценены параметры локализованных состояний, такие как плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми и их разброс, среднее время и длина прыжков носителей заряда, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость на постоянном и переменном токе.

1. Введение

Группа таллиевых халькогенидных соединений типа $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ($B = \text{In}, \text{Ga}, C = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), к которым относятся монокристаллы TlInSe_2 и TlGaTe_2 , обладают ярко выраженной слоисто-цепочечной структурой. Они характеризуются анизотропными физическими свойствами, обусловленными тем, что носители заряда в них могут свободно двигаться внутри слоев (цепей), а между слоями (цепями) их движение ограничено из-за вандер-ваальсового взаимодействия и малого перекрытия волновых функций соседних слоев (цепей). Тройные полупроводниковые кристаллы TlInSe_2 и TlGaTe_2 с цепочечной структурой активно исследуются. В частности, для монокристалла TlInSe_2 изучены электрические, фотоэлектрические свойства и свойства, которые могут быть использованы в дозиметрии рентгеновского диапазона, а также исследовано влияние на эти монокристаллы интеркалирования ионами лития [1]. В [2] изучено влияние примесей Ag, Cu и Au на электрические свойства монокристаллов TlInSe_2 , а в [3,4] представлены результаты изучения электрических свойств монокристаллов TlGaTe_2 под воздействием гидростатического давления. В [5] изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TlInSe_2 и TlGaTe_2 в переменных электрических полях. Было обнаружено, что в TlInSe_2 и TlGaTe_2 существует последовательность фазовых переходов в области низких температур. Для расширения класса указанных полупроводниковых кристаллов, варьирования и управления их физическими параметрами представляет интерес исследовать возможность одновременного анион-катионного замещения в соединениях TlInSe_2 и TlGaTe_2 с тетрагональной структурой и изучить образующиеся при этом твердые растворы сложного состава. В [6] было установлено, а в [7] подтверждено наличие непрерывного ряда твердых раство-

ров в системе $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$. Рентгенографическим методом в области температур 85–320 К были определены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки полученных кристаллов системы $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ [7]. В результате проведенных исследований температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости кристаллов твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ в области температур 80–300 К было установлено, что проводимость исследованных кристаллов увеличивается с ростом температуры и частоты приложенного электрического поля, а диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением частоты и концентрации TlGaTe_2 [8]. Установлено, что температура фазовых переходов в системе твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ с ростом концентрации TlGaTe_2 уменьшается.

Целью настоящей работы являются определение диэлектрических параметров монокристалла твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ и установление механизма проводимости в нем на постоянном и переменном токе.

2. Эксперимент

Образцы твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ получали сплавлением стехиометрических навесок заранее приготовленных исходных компонентов TlInSe_2 и TlGaTe_2 в вакуумированных до 10^{-3} Па и запаянных кварцевых ампулах. Для приготовления TlInSe_2 и TlGaTe_2 использовали таллий, индий, галлий марок Тl-000, In-000, Ga-000, теллур ТВ-3 и селен ОСЧ-16-4 с содержанием примеси не выше $5 \cdot 10^{-4}$ mass%. Образцы при периодическом перемешивании выдерживали 6–8 h при температуре, на 25–30 К превышающей температуру ликвидуса, и затем ожидали их остывания до комнатной температуры. Индивидуальность соединений TlInSe_2 и TlGaTe_2 контролировали

Рентгенографические данные для исходных тройных соединений и твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ системы $\text{TlInSe}_2-\text{TlGaTe}_2$

Фаза	Тип решетки и пространственная группа	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
TlInSe_2	Тетрагональный, $D_{4h}^{18}-I4/mcm$	8.084 ± 0.002	6.844 ± 0.004
TlGaTe_2	Тетрагональный, $D_{4h}^{18}-I4/mcm$	8.430 ± 0.002	6.858 ± 0.004
$(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$	Тетрагональный, $D_{4h}^{18}-I4/mcm$	8.403 ± 0.002	6.840 ± 0.004

методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа с последующим сопоставлением полученных данных с литературными. Температура плавления TlInSe_2 и TlGaTe_2 составила 1040 и 1048 К соответственно. Дифрактограммы порошковых образцов записывались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение) при комнатной температуре. Рентгеновские рефлексы на дифрактограммах образцов индифферировались в тетрагональной сингонии. Из синтезированных образцов $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ методом Бриджмена–Стокбаргера были выращены монокристаллы. Синтезированный образец измельчали и затем помещали в кварцевую ампулу длиной 8–10 см с внутренним диаметром 1 см и заостренным концом. Откачанную до остаточного давления не хуже 10^{-3} Па кварцевую ампулу с образцом помещали в двухтемпературную электропечь установки для выращивания монокристалла. В процессе выращивания кристалла из расплава в верхней зоне печи поддерживалась температура 1063 ± 10 К (выше температуры плавления исходных соединений), а в нижней зоне — 953 ± 10 К (ниже температуры плавления исходных соединений). Скорость перемещения ампулы в печи составляла 0.3–0.5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации 25 ± 5 К. Указанная выше скорость перемещения ампулы в печи оказалась оптимальной для роста зародыша монокристалла [9].

Для определения параметров элементарной ячейки синтезированного $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ рентгенографические измерения проводились на порошковых образцах, полученных путем растирания выращенного монокристалла. Рентгенографические данные изученных фаз и исходных соединений системы $\text{TlInSe}_2-\text{TlGaTe}_2$ с координационным числом 4 приведены в таблице [7]. Как видно из таблицы, оба соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре типа TlSe и имеют близкие параметры кристаллической решетки.

Поверхности полученных цепочечных образцов монокристалла $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ были зеркально-гладкими, что позволило использовать их для исследований без дополнительной обработки.

Образцы $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ для электрических измерений на постоянном токе были изготовлены в такой конфигурации, что внешнее постоянное электрическое поле было приложено вдоль цепей кристалла. Electroды к образцам получали электролитическим осаждением меди на боковые грани кристаллов. Расстояние между электродами составляло 9 мм. Напряженность приложенного к кристаллам электрического поля со-

ответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Температурный интервал электрических измерений на постоянном токе составлял 172–373 К. Образцы $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ для электрических измерений на переменном токе были изготовлены в виде конденсаторов так, что перенос заряда в них осуществлялся поперек цепей кристалла. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Толщина кристаллов составляла $\sim 450 \mu\text{m}$. Диэлектрические коэффициенты кристаллов $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ были измерены резонансным методом [10] с помощью куметра TESLA VM 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Все диэлектрические измерения проводились при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) — $\pm 1.0 - 1.5$ деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ и 7% для $\text{tg } \delta$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость омической проводимости твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ на постоянном токе (σ_{dc}) в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$. В области температур 290–373 К на зависимости наблюдается длинный экспоненциальный участок. Наклон этого участка составляет 0.36 eV. При уменьшении температуры энергия активации проводимости не имеет постоянного наклона, т.е. непрерывно уменьшается с уменьшением температуры вплоть до 172 К. Значения проводимости в этой области, перестроенные в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$ (рис. 2), ложатся на прямую с наклоном $T_0 = 2.2 \cdot 10^6$ К. Проводимость подобного типа, когда энергия активации монотонно уменьшается с температурой, осуществляется прыжками носителей заряда по состояниям, лежащим вблизи уровня Ферми [11],

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (1)$$

$$T_0 = \frac{16}{N_F k a^3}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, a — радиус локализации, N_F — плотность состояний вблизи уровня Ферми.

Из формулы (2) можно оценить плотность локализованных состояний N_F в монокристалле $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$: $N_F = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. При оценке N_F для радиуса локализации использовалось

значение $a = 25 \text{ \AA}$, которое было экспериментально получено для монокристалла TlGaTe_2 [4].

Также были оценены длины прыжков R носителей заряда при различных температурах

$$R = \frac{3}{8} a T_0^{1/4} T^{-1/4}. \quad (3)$$

При $T = 172 \text{ K}$ $R = 106 \text{ \AA}$, а при $T = 250 \text{ K}$ $R = 88 \text{ \AA}$, так что средняя длина прыжков в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$

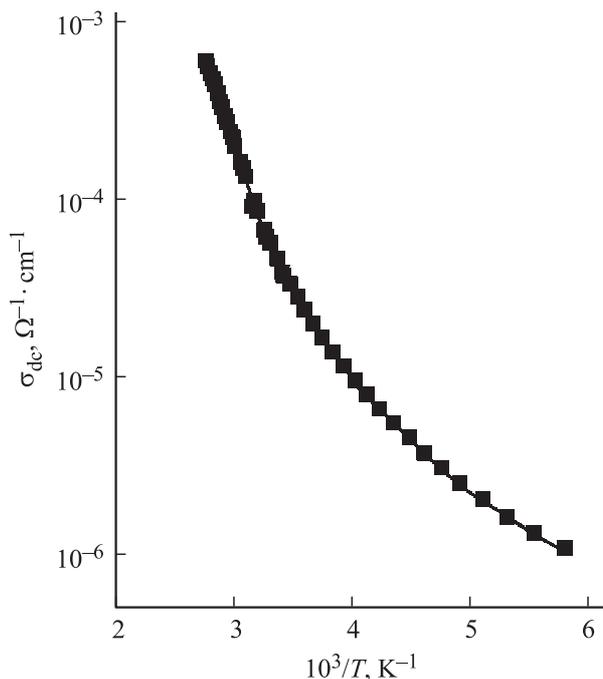


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ в координатах Аррениуса.

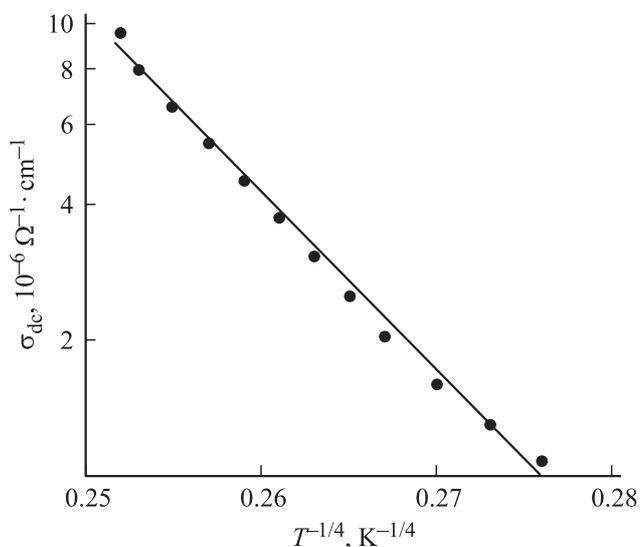


Рис. 2. Низкотемпературная проводимость твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$, перестроенная по экспериментальным данным в координатах Мотта.

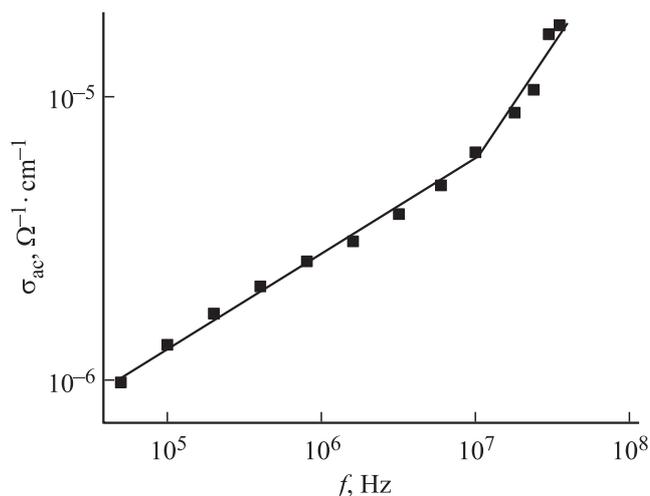


Рис. 3. Экспериментально полученная частотно-зависимая проводимость твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ при $T = 300 \text{ K}$.

в области температур $172\text{--}250 \text{ K}$ составляет $R_{\text{av}} = 97 \text{ \AA}$. Значение R_{av} в 3.5 раза превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда, т.е. $R_{\text{av}}/a = 3.5$.

Из приведенного в [11] условия

$$\frac{4\pi}{3} R^3 N_F \frac{\Delta E}{2} = 1 \quad (4)$$

можно оценить разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми: $\Delta E = 96 \text{ meV}$. Концентрация глубоких ловушек ($N_t = N_F \Delta E$) в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ составляла $N_t = 5.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Согласно [12], температурная зависимость энергии активации в области действия прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка описывается соотношением

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{(N_F a^3)^{1/4}}. \quad (5)$$

Определенная по формуле (5) энергия активации прыжков в твердом растворе $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ составила 78 meV при 172 K и 88 meV при 200 K .

Таким образом, в температурной области $172\text{--}250 \text{ K}$ в твердом растворе $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми.

Представляло интерес изучение прыжковой проводимости в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ также в переменных электрических полях (σ_{ac}). На рис. 3 приведена частотная зависимость проводимости на переменном токе твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ при $T = 300 \text{ K}$. Во всей изученной частотной области проводимость в зависимости от частоты описывается степенным законом $\sigma_{\text{ac}} \sim f^n$, где $n = 0.3$ при $f = 5 \cdot 10^4\text{--}10^7 \text{ Hz}$ и $n = 0.8$ при $f > 10^7 \text{ Hz}$.

Как известно, проводимость на переменном токе зонного типа является в основном частотно-независимой

вплоть до $10^{10} - 10^{11}$ Hz. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть состояния, локализованные вблизи краев разрешенных зон или локализованные вблизи уровня Ферми [11]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [13]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (6)$$

где e — заряд электрона; $a = 1/\alpha$ — радиус локализации; α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} — фононная частота.

Согласно (6), проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \ll v_{ph}$ величина σ_{ac} приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (6) по экспериментальным значениям $\sigma_{ac}(f)$ можно вычислить плотность состояний на уровне Ферми. Значение N_F для твердого раствора $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$ составляет $N_F = 5.2 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Это значение находится в хорошем согласии со значением N_F , полученным из измерений на постоянном токе ($N_F = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Согласно теории прыжковой проводимости, на переменном токе средняя длина прыжков R определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (7)$$

Вычисленное по формуле (7) значение R для твердого раствора $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$ составляет 135 Å. Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \exp(-2\alpha R) \quad (8)$$

определить среднее время прыжков в $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$: $\tau = 4.4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

По формуле, приведенной в [11],

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 N_F, \quad (9)$$

в монокристалле твердого раствора $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$ нами был оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 37 \text{ meV}$.

Определена также концентрация глубоких ловушек в твердом растворе $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$, ответственных за проводимость на переменном токе: $N_t = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

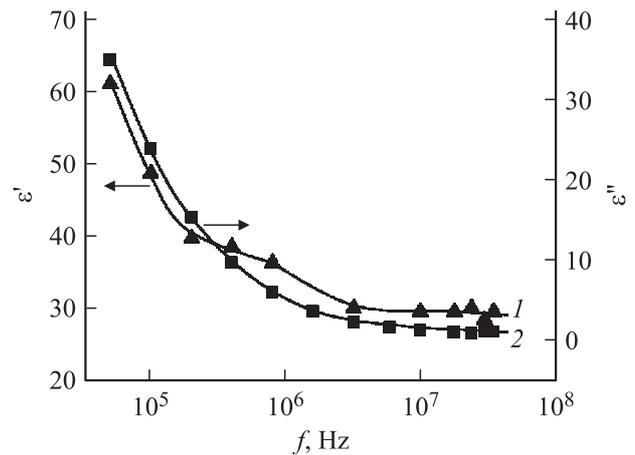


Рис. 4. Частотная дисперсия действительной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости твердого раствора $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$. $T = 300 \text{ K}$.

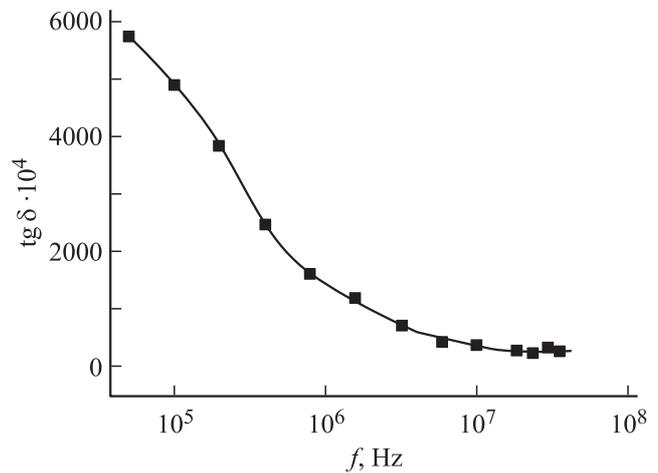


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$ от частоты.

Изучены также частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в твердом растворе $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$. На рис. 4 приведены экспериментально полученные частотные зависимости действительной (ϵ') (кривая 1) и мнимой (ϵ'') (кривая 2) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости изученного твердого раствора при 300 K. Как видно из рис. 4, обе зависимости имеют монотонно спадающий характер при возрастании частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$. При этом если значение ϵ' с ростом частоты в указанном интервале частот спадало в 2 раза, то значение ϵ'' претерпевало более сильную частотную дисперсию, уменьшаясь в 35 раз. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости с частотой свидетельствует о релаксационной дисперсии [14] в твердом растворе $(TlInSe_2)_{0.1}(TlGaTe_2)_{0.9}$.

На рис. 5 показана экспериментальная частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$. Из рис. 5 видно, что $\text{tg } \delta$ гиперболически спадает с ростом частоты, что свидетельствует о потерях проводимости [14].

4. Заключение

Проведенные измерения физических свойств монокристаллов твердого раствора $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ с тетрагональной структурой позволили определить диэлектрические характеристики и их частотную дисперсию, установить природу диэлектрических потерь, механизм переноса заряда на постоянном и переменном токе. Оценены плотность и энергетический разброс локализованных состояний, среднее время и длина прыжков, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость на постоянном и переменном токе $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$. Установлено, что на постоянном и переменном токе в твердом растворе $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ имеет место прыжковая проводимость по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Дисперсия диэлектрической проницаемости $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ носит релаксационный характер. Гиперболический спад тангенса угла диэлектрических потерь с возрастанием частоты от 50 kHz до 35 MHz свидетельствует о потерях сквозной проводимости в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$.

Список литературы

- [1] S.N. Mustafaeva, V.A. Ramazanzade, M.M. Asadov. *Mater. Chem. Phys.* **40**, 2, 142 (1995).
- [2] Э.М. Керимова, С.Н. Мустафаева, А.Б. Магеррамов. *Неорганические материалы*. **33**, 11, 1325 (1997).
- [3] С.Н. Мустафаева, Ш.Г. Гасымов, Э.М. Керимова, М.М. Асадов. *ФТТ* **54**, 1, 43 (2012).
- [4] S.N. Mustafaeva, Sh.G. Gasymov, E.M. Kerimova, M.M. Asadov. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 6, 657 (2011).
- [5] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *ФТТ* **53**, 3, 443 (2011).
- [6] S.S. Abdinbekov, G.D. Guseinov. *Bull. Soc. Chim. France* **3**, 355 (1986).
- [7] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *Кристаллография* **57**, 2, 332 (2012).
- [8] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук* **1**, 106 (2012).
- [9] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.И. Джаббаров, Э.М. Керимова. *Конденсированные среды и межфазные границы* **15**, 2, 150 (2013).
- [10] С.Н. Мустафаева. *ФТТ* **46**, 6, 979 (2004).
- [11] Н. Мотт, Е. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических материалах*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 351 с.
- [13] M. Pollak. *Phil. Mag.* **23**, 519 (1971).
- [14] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники*. Высш. шк., М. (1986). 368 с.