

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И АС-ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ В РАДИОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

С. Н. Мустафаева

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Баку

Получена 27 марта 2009 г.

В слоистых монокристаллах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ ($x = 0.005; 0.01$) изучены частотные зависимости диэлектрических характеристик и ас-проводимости (σ_{ac}) поперек слоев в частотном диапазоне $f = 5 \cdot 10^4 \div 3.4 \cdot 10^7$ Гц. Установлено, что в $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ наряду с потерями на электропроводность имеют место также релаксационные потери. Обнаружено, что в частотной области $5 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^7$ Гц в монокристаллах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ имеет место прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность (N_F) и энергетический разброс (ΔE) этих состояний, среднее время (τ) и расстояние (R) прыжков. Изучено влияние состава кристаллов $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ на их диэлектрические коэффициенты. Установлено, что с ростом содержания кобальта в кристаллах N_F и ΔE возрастают, а τ и R уменьшаются.

Ключевые слова: электродинамика конденсированных сред, слоистые монокристаллы.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые монокристаллы $TlGaS_2$ характеризуются довольно высокой плотностью локализованных вблизи уровня Ферми состояний (N_F). Значения N_F , вычисленные на основе экспериментальных результатов измерения dc и ас-проводимости монокристаллов $TlGaS_2$, составляли $\sim 2.0 \cdot 10^{18} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-3}$ [1,2]. Легирование этих монокристаллов позволяет управлять их физическими свойствами. Так, например, в [3] было показано, что частичное замещение галлия в $TlGaS_2$

марганцем приводит к значительному уменьшению диэлектрической проницаемости, среднего времени и расстояния прыжков, а также увеличению плотности состояний на уровне Ферми.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния частичного замещения галлия кобальтом в TlGaS_2 на диэлектрические свойства полученных кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характер взаимодействия в системе $\text{TlGaS}_2 - \text{TlCoS}_2$ был изучен [4] методами физико-химического анализа. Исходные соединения TlGaS_2 и TlCoS_2 были синтезированы в вакууме (10^{-3} Па) в кварцевых ампулах прямым сплавлением высокочистых ($\geq 99.999\%$) элементов (Tl, Ga, S, Co), взятых в стехиометрическом соотношении. Синтезированные образцы для гомогенизации были подвергнуты отжигу в вакууме при температуре 440 К в течение 20 суток. Установлено, что при комнатной температуре на основе TlGaS_2 образуются твердые растворы $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ вплоть до 15 мол.% TlCoS_2 . Методом Бриджмена были выращены образцы монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ($x = 0.005$ и 0.01). Указанные составы кристаллизовались в тетрагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 7.29$; $c = 29.90$ Å.

Измерения диэлектрических свойств монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ($x = 0.005$ и 0.01) на переменном токе произведены резонансным методом с помощью куметра TESLA VM560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4 \div 3.4 \cdot 10^7$ Гц.

Монокристаллические образцы из $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической C -оси кристалла. В качестве электродного материала использована серебряная паста. Толщина образцов из $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ составляла 100 –

140 мкм, а площадь обкладок $-7.6 \cdot 10^{-2}$ см². Все диэлектрические измерения монокристаллических образцов были проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пкФ, а по добротности ($Q = 1/tg\delta$) $\pm 1.0 \div 1.5$ деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3 – 4% для ϵ и 7% для $tg\delta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты измерения тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ при частотах $5 \cdot 10^4 \div 3.4 \cdot 10^7$ Гц в монокристаллах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ ($x = 0; 0.005$ и 0.01).

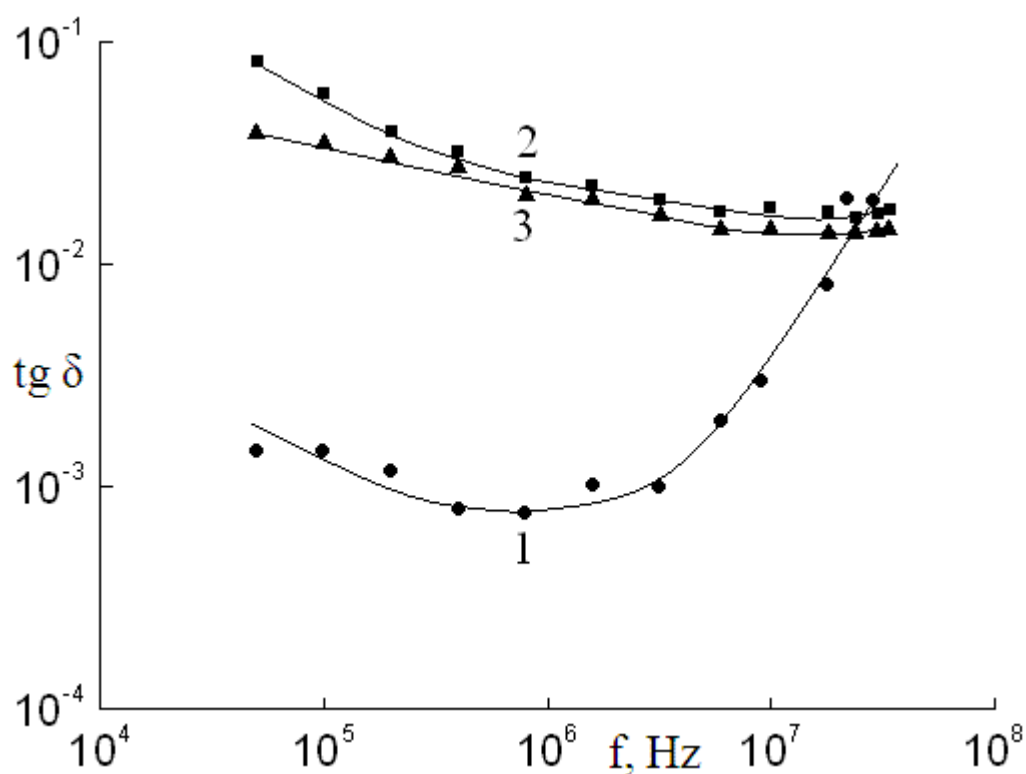


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов $TlGaS_2$ (1); $TlGa_{0.995}Co_{0.005}S_2$ (2) и $TlGa_{0.99}Co_{0.01}S_2$ (3) при $T = 300$ К.

Из рис. 1 видно, что все приведенные частотные зависимости $tg\delta$ имеют монотонно спадающую ветвь. Уменьшение $tg\delta$ с частотой по гиперболическому закону свидетельствует о том, что при этих частотах основным видом диэлектрических потерь в монокристаллах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ являются потери на электропроводность. В кристалле $TlGaS_2$ при $f > 10^6$ Гц наблюдалось существенное возрастание $tg\delta$ с увеличением частоты вплоть до $3 \cdot 10^7$ Гц. Наличие возрастающей ветви на зависимости $tg\delta(f)$ позволяет сделать вывод о том, что наряду с потерями на электропроводность вносят свой вклад и релаксационные потери. В отличие от монокристалла $TlGaS_2$ в образцах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ ($x = 0.005; 0.01$) после спада $tg\delta$ наблюдалось незначительное его возрастание при $f > 2 \cdot 10^7$ Гц. Как видно из рис. 1 частота, при которой начинают проявляться релаксационные потери, смещается в сторону более высоких частот при частичном замещении галлия в $TlGaS_2$ кобальтом.

В области частот $5 \cdot 10^4 \div 3.4 \cdot 10^7$ Гц измерена также электрическая емкость образцов $TlGa_{1-x}Co_xS_2$. По значениям емкости (C) образцов при различных частотах рассчитаны значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon = C \cdot L / \epsilon_0 S$; L – толщина кристалла; S – площадь обкладок конденсатора; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная). На рис. 2 представлены частотные зависимости ϵ для образцов $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ различного состава (кривые 1 – 3). Видно, что при введении кобальта в кристаллы $TlGaS_2$ диэлектрическая проницаемость значительно уменьшается при всех указанных частотах. Из рис. 2 видно, что в образцах $TlGaS_2$ и $TlGa_{0.995}Co_{0.005}S_2$ не наблюдается ощутимое изменение ϵ с изменением частоты. А в образце $TlGa_{0.99}Co_{0.01}S_2$ диэлектрическая проницаемость монотонно уменьшалась с ростом частоты, что свидетельствует о релаксационной дисперсии.

На рис. 3 приведены дисперсионные кривые коэффициента диэлектрических потерь ($\epsilon'' = \epsilon \cdot tg\delta$) в монокристаллах $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ различного состава. Видно, что при

введении кобальта в кристаллы TlGaS_2 характер дисперсионных кривых $\varepsilon''(f)$ существенно изменяется. Если для TlGaS_2 кривая $\varepsilon''(f)$ имеет две ветви: слабо спадающую и резко возрастающую при $f > 10^6$ Гц, то в случае $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ кривые $\varepsilon''(f)$ характеризуются довольно ощутимым спадом вплоть до $2 \cdot 10^7$ Гц, после чего значения ε'' проявляют тенденцию к увеличению.

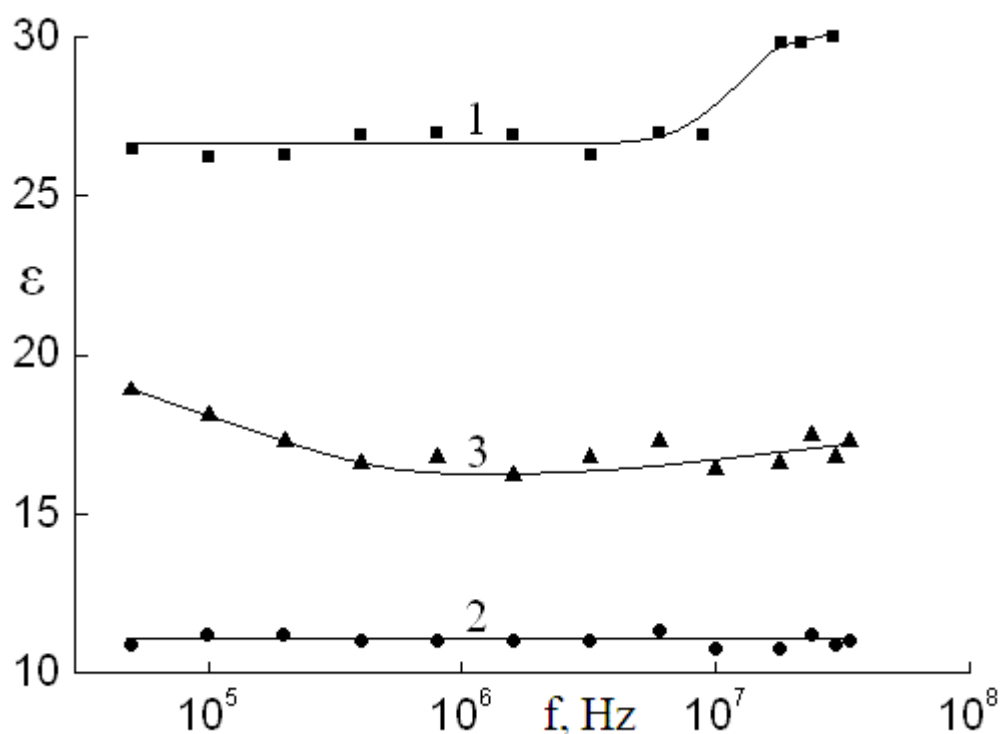


Рис. 2. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости для монокристаллов TlGaS_2 (1); $\text{TlGa}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{S}_2$ (2) и $\text{TlGa}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$ (3).

Нами изучены также частотные зависимости σ_{ac} -проводимости монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ при $T = 300$ К (рис. 4). В области частот $f = 5 \cdot 10^4 \div 10^6$ Гц σ_{ac} -проводимость монокристалла TlGaS_2 (кривая 1) изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при $f = 10^6 \div 3 \cdot 10^7$ Гц – по квадратичному закону $\sigma_{ac} \sim f^2$. В [5] показано, что проводимость, пропорциональная f^2 , обусловлена оптическими переходами в полупроводниках и вносит преобладающий вклад при высоких частотах. Дисперсионные кривые $\sigma_{ac}(f)$

образцов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ (рис. 4, кривые 2 и 3) характеризуются зависимостью $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в более широкой области частот Δf : при $x = 0.005$ $\Delta f = (5 \cdot 10^4 \div 10^7)$ Гц, а при $x = 0.01$ значение $\Delta f = (5 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^7)$ Гц, т.е. увеличение содержания кобальта в кристаллах приводит к удлинению участка $f^{0.8}$. При дальнейшем увеличении частоты зависимость σ_{ac} от f становилась суперлинейной.

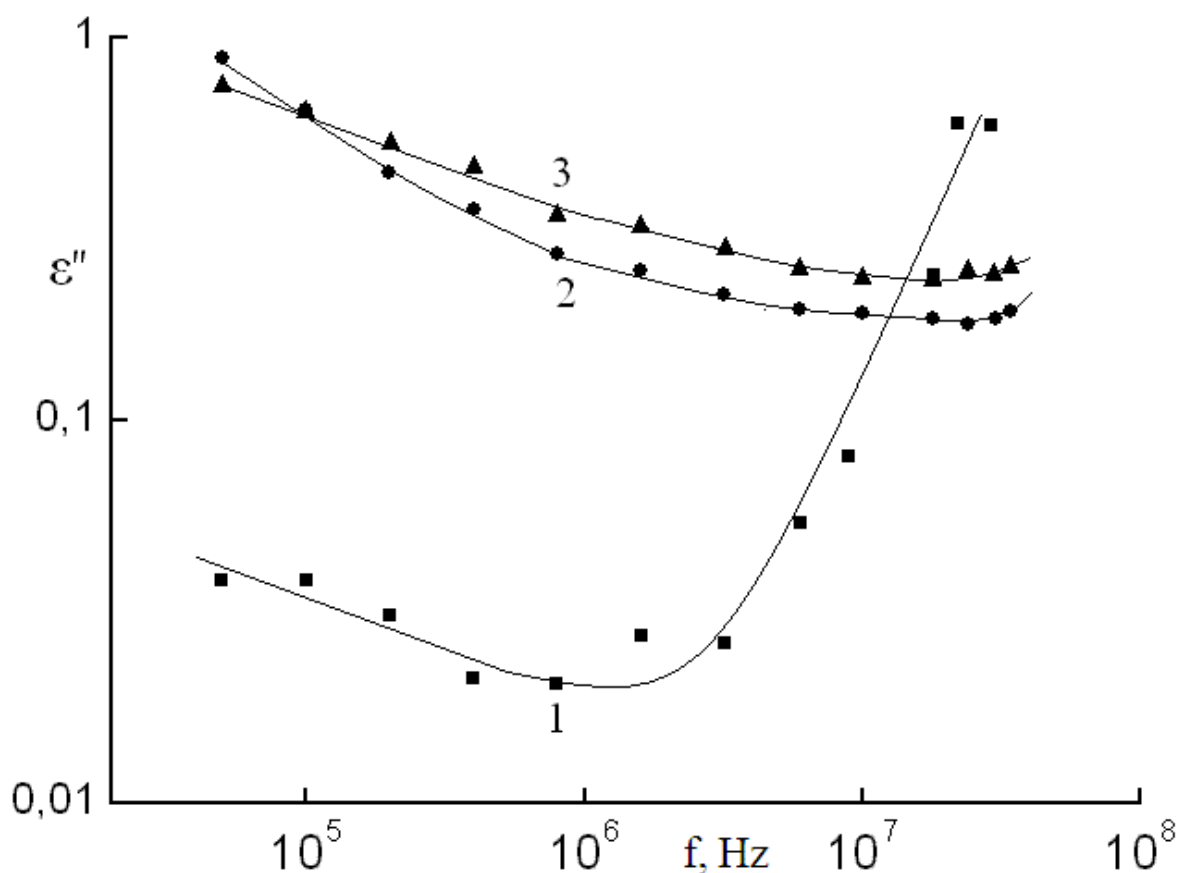


Рис. 3. Дисперсионные кривые коэффициента диэлектрических потерь в монокристаллах TlGaS_2 (1); $\text{TlGa}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{S}_2$ (2) и $\text{TlGa}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$ (3).

Наблюдение участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ на кривых $\sigma_{ac}(f)$ свидетельствует о том, что в указанном диапазоне частот проводимость монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными вблизи уровня Ферми состояниями. В [6] для такого механизма переноса заряда было получено следующее выражение:

$$\sigma_{ac}(f) = (\pi^3 / 96) \cdot e^2 \kappa T N_F^2 a^5 f [\ln(v_{ph}/f)]^4, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, κ – постоянная Больцмана, N_F – плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, $a = 1/\alpha$ – радиус локализации, α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\Psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} – фоновая частота.

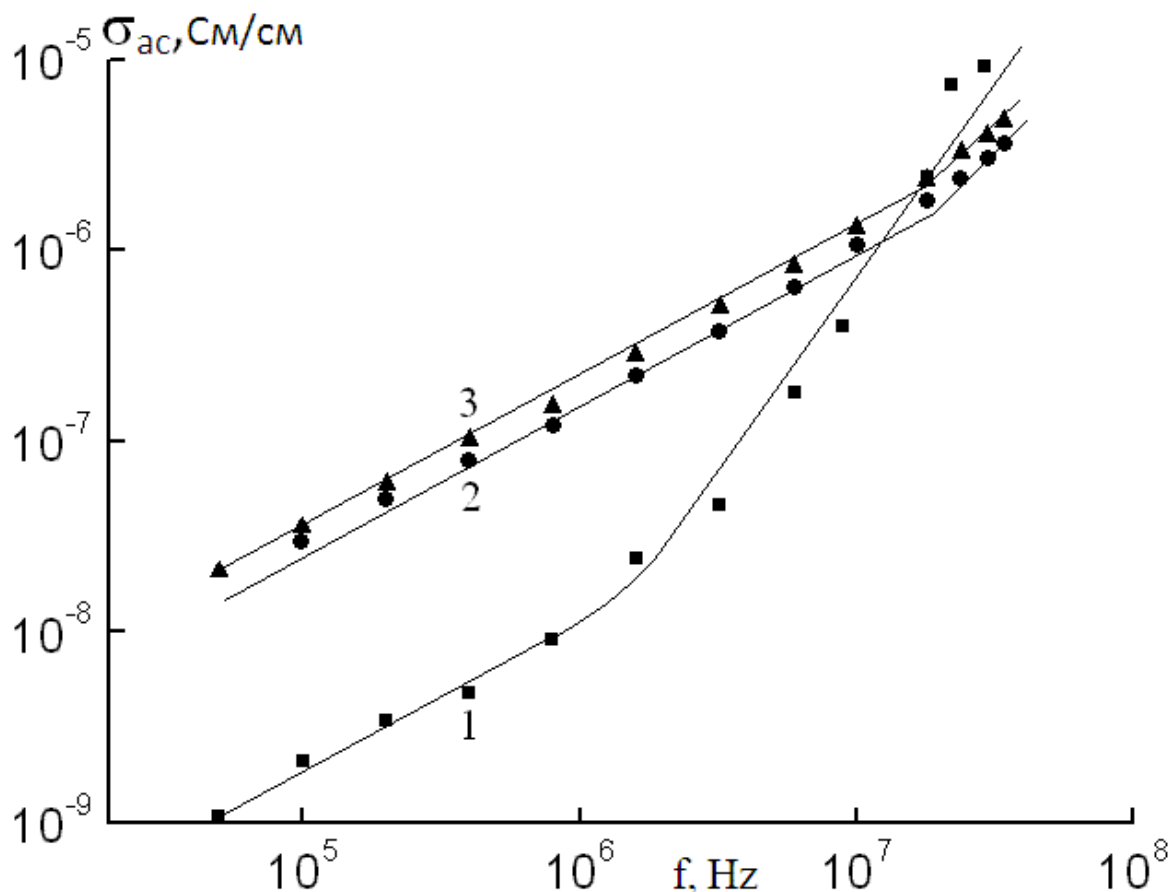


Рис. 4. Частотные зависимости ac -проводимости монокристаллов TiGaS_2 (1); $\text{TiGa}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{S}_2$ (2) и $\text{TiGa}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$ (3).

По экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ и с помощью формулы (1) вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Для монокристаллических образцов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ($x = 0.005; 0.01$) значения N_F составляли соответственно $7.9 \cdot 10^{18}$ и $9.1 \cdot 10^{18}$ $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Для образца TiGaS_2 $N_F = 2.1 \cdot 10^{18}$ $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ [2]. При вычислении N_F для радиуса локализации образцов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ брали значение $a = 14 \text{ \AA}$ по аналогии с

моносulfидом галлия [7], являющимся бинарным аналогом TlGaS_2 . Значение v_{ph} для TlGaS_2 – порядка 10^{12} Гц [8].

Теория прыжковой проводимости на переменном токе позволяет по формуле [5]:

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

определить среднее расстояние прыжков. В формуле (2) $1/f = \tau$ – среднее время прыжков. Значение τ^{-1} находится как средняя частота, при которой для σ_{ac} наблюдается $f^{0.8}$ – закон. В монокристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ значения τ составляли 0.2 мкс для $x = 0.005$ и 0.1 мкс для $x = 0.01$. Среднее время прыжков в монокристаллических образцах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ было значительно меньше, чем в TlGaS_2 (в TlGaS_2 $\tau = 2.0$ мкс [2]). Вычисленные по формуле (2) значения R для монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ с составами $x = 0.005$ и 0.01 составили 86 и 81\AA , соответственно. Для монокристалла TlGaS_2 $R = 103\text{\AA}$ [2]. Значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных монокристаллах (в TlGaS_2 $R/a = 7.3$ [2]).

По формуле [5]:

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

оценили энергетический разброс локализованных в окрестности уровня Ферми состояний. Значения ΔE , полученные для $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$, составили $9 \cdot 10^{-2}$ эВ при $x = 0.005$ и $9.7 \cdot 10^{-2}$ эВ при $x = 0.01$. Концентрация глубоких ловушек, ответственных за ac -проводимость, определенная по формуле: $N_t = N_F \cdot \Delta E$, составляла $7.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в $\text{TlGa}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{S}_2$ и $8.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в $\text{TlGa}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{S}_2$.

На рис. 5 представлены для сравнения зависимости N_F , τ и R от состава монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$. Из этих зависимостей видно, что с ростом содержания кобальта в кристаллах плотность состояний, локализованных вблизи уровня Ферми, возрастает, а среднее время и расстояние прыжков уменьшаются.

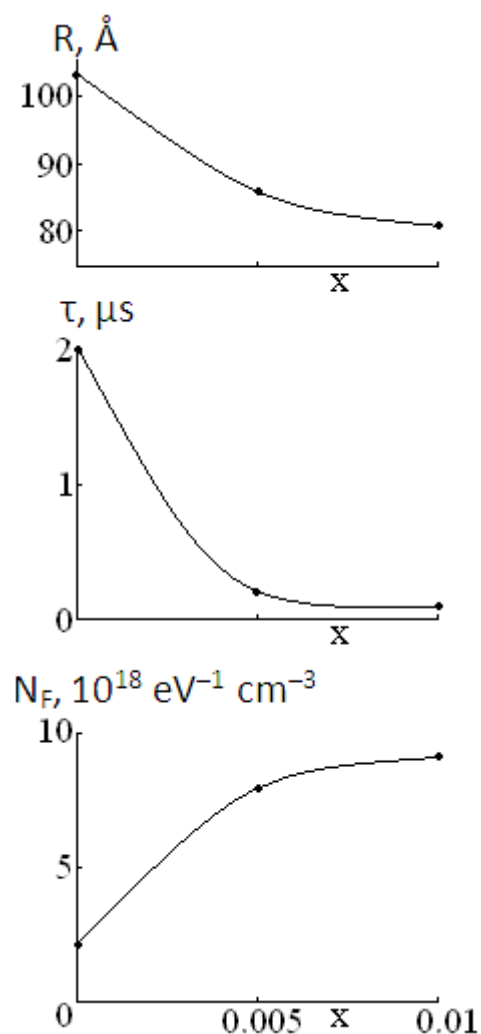


Рис. 5. Зависимость параметров N_F , τ и R от состава монокристаллов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена частотная дисперсия диэлектрических свойств монокристаллов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ различного состава. Установлена природа диэлектрических потерь, механизм переноса заряда и оценены: плотность состояний вблизи уровня Ферми, их энергетический разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость. Обнаружено, что частичное замещение галлия кобальтом в монокристаллах TiGaS_2 позволяет управлять диэлектрическими характеристиками полученных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах $TlGaS_2$ и $TlInS_2$ // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 612 – 615.
2. Мустафаева С.Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов $TlGaS_2$ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 979 – 981.
3. Мустафаева С.Н. Диэлектрические свойства монокристаллов $TlGa_{1-x}Mn_xS_2$ ($0 \leq x < 0.03$) // Изв. РАН. Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 530 – 533.
4. Mustafaeva S.N., Kerimova E.M., Seidov F.M., Jabbarly A.I. Novel Thermoelectric Materials on the Base of $TlGaS_2 - TlCoS_2$ // Book of Abstracts of 13-th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 13). Paris. France. October 14 – 18. 2002. P. 125.
5. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1974. 472 с.
6. Pollak M. Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Philos. Mag. 1971. V. 23. P. 519 – 542.
7. Augelli V., Manfredotti C., Murri R. et al. Anomalous impurity conductivity in n-GaSe and n-GaS // L. Nuovo Cimento. B. 1977. V. 38. No 2. P. 327 – 336.
8. Аллахвердиев К.Р., Виноградов Е.А., Нани Р.Х. и др. Колебательный спектр кристаллов $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$ и β - $TlInS_2$ // Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Элм. 1982. С. 55 – 63.