

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА $TlGaS_2<Cr>$

С.Н.Мустафаева

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

Получена 16 июля 2008 г.

*В слоистых монокристаллах  $TlGaS_2<Cr>$  изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ), действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и ас-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) поперек слоев в области частот  $f=5\cdot 10^4 \div 3.5\cdot 10^7$  Hz. Установлено, что в изученных монокристаллах  $TlGaS_2<Cr>$  имеет место релаксационная дисперсия. Частичное замещение галлия в монокристаллах  $TlGaS_2$  хромом приводит к модифицированию дисперсионных кривых  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$ .*

*В диапазоне частот  $f = 4\cdot 10^5 \div 1.2\cdot 10^7$  Hz ас-проводимость монокристалла  $TlGaS_2<Cr>$  подчинялась закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность ( $N_F$ ) и разброс ( $\Delta E$ ) состояний, лежащих в окрестности уровня Ферми  $N_F = 1.6\cdot 10^{19} eV^{-1}\cdot cm^{-3}$  и  $\Delta E = 5\cdot 10^{-2} eV$ ; среднее время ( $\tau$ ) и расстояние ( $R$ ) прыжков  $\tau = 0.16$  mks и  $R = 85 \text{ \AA}$ .*

Изучение электрических свойств слоистых монокристаллов  $TlGaS_2$  на постоянном [1] и переменном [2] токе показало, что при температурах  $T < 200$  К и частотах  $f = 5\cdot 10^4 \div 10^6$  Hz в них имеет место прыжковая дс- и ас-проводимость по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Было показано, что результаты изучения дс- и ас-проводимости кристаллов  $TlGaS_2$  хорошо согласуются друг с другом.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния легирования монокристалла  $TlGaS_2$  хромом на диэлектрические свойства полученных кристаллов, измеренных на переменном токе.

Для получения гомогенных образцов  $TlGaS_2<Cr>$  (процентное содержание хрома в кристаллах взято равным 0.5 mol. %) использован метод прямого синтеза исходных компонентов. Монокристаллы  $TlGaS_2<Cr>$  выращены методом Бриджмена.

Из выращенных монокристаллов были изготовлены образцы для записи дифрактограмм. Дифрактограммы были записаны в интервале углов  $10^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ .

В табл. 1 приведены полученные из анализа дифрактограмм образцов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  кристаллографические данные [3].

Таблица 1. Рентгенографические данные образцов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$

Состав	Параметры решетки				Z	Пр. гр.	$\rho_x$ (g/cm <sup>3</sup> )
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$			
$\text{TlGaS}_2$	10.40	10.40	15.17	100°	16	P2 <sub>1/n</sub>	5.560
$\text{TlGa}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$	7.625	7.293	29.814	90°10′	16	P2 <sub>1/n</sub>	5.181

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  измерены резонансным методом с помощью куметра TESLA BM 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$  Hz.

Образцы из  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической C-оси кристалла. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина монокристаллического образца из  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  составляла 600 мкм, а площадь обкладок –  $6 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  pF, а по добротности ( $Q = 1/\text{tg}\delta$ )  $\pm 1.0 \div 1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3 – 4 % для  $\epsilon$  и 7 % для  $\text{tg}\delta$ .

На рис. 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) образцов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ . Из рис. 1 видно, что в  $\text{TlGaS}_2$  (кривая 1) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии  $\epsilon$  не наблюдается, а ее значение варьируется в пределах 26–30. Легирование кристалла  $\text{TlGaS}_2$  хромом приводит к заметной диэлектрической дисперсии (рис.1, кривая 2). Так, в  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  с изменением частоты от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7$  Hz значение  $\epsilon$  уменьшалось от 30.5 до 21.5.

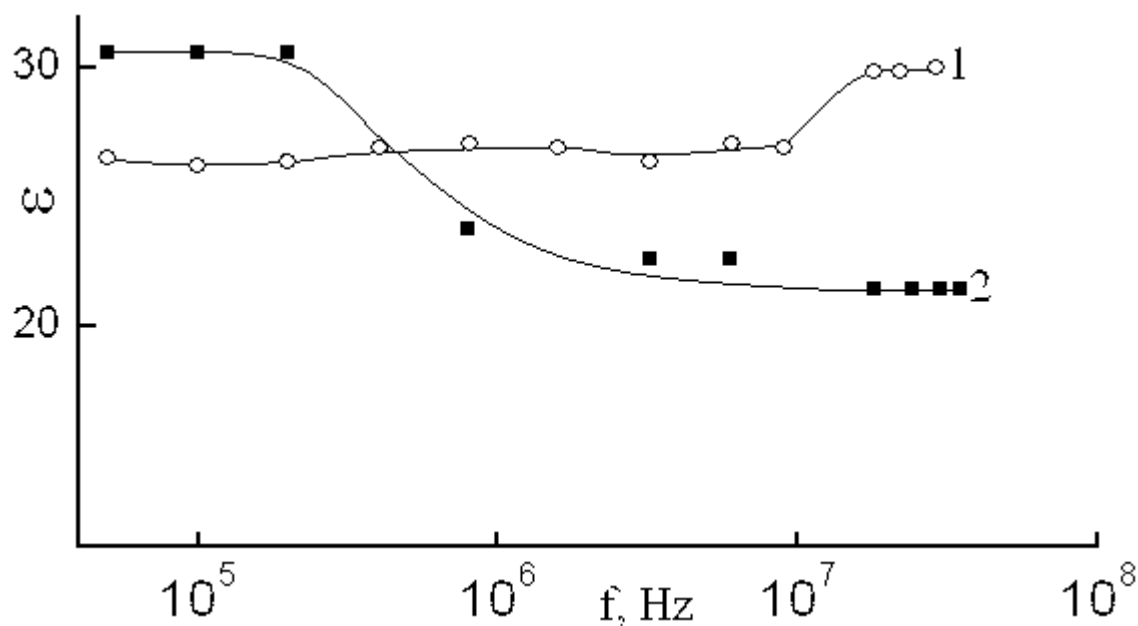


Рис.1. Дисперсионные кривые  $\epsilon(f)$  для монокристаллов  $\text{TiGaS}_2$  (1) и  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (2) при 300 К.

Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  с ростом частоты от  $2 \cdot 10^5$  до  $3.5 \cdot 10^7$  Hz (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о релаксационной дисперсии.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) изученных монокристаллов  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  существенно превышали значения  $\text{tg}\delta$  в  $\text{TiGaS}_2$  [2] (рис. 2). Кроме того  $\text{tg}\delta$  в  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  в отличие от  $\text{TiGaS}_2$  характеризовался значительной дисперсией в диапазоне частот  $5 \cdot 10^4 \div 10^7$  Hz (рис. 2, кривая 2).

При описании взаимодействия электромагнитного поля с веществом часто используют величину, называемую комплексной диэлектрической проницаемостью:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (1)$$

где действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon' = \epsilon$ , а мнимая:

$$\epsilon'' = \epsilon \cdot \text{tg}\delta \quad (2)$$

На рис. 3 приведена частотная зависимость  $\epsilon''$  монокристаллов  $\text{TiGaS}_2$  (кривая 1) и  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (кривая 2). Как видно из этого рисунка, введение хрома в кристаллы  $\text{TiGaS}_2$  приводило к модифицированию дисперсионных кривых  $\epsilon''(f)$ . Так, в  $\text{TiGaS}_2$  кривая  $\epsilon''(f)$  имела две ветви: слабо спадающую при  $f = 5 \cdot 10^4 \div 10^6$  Hz и резко возрастающую при  $f > 10^6$  Hz. В отличие от монокристалла  $\text{TiGaS}_2$ , в  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$

дисперсионная кривая  $\varepsilon''(f)$  характеризовалась довольно ощутимым спадом во всей изученной области частот.

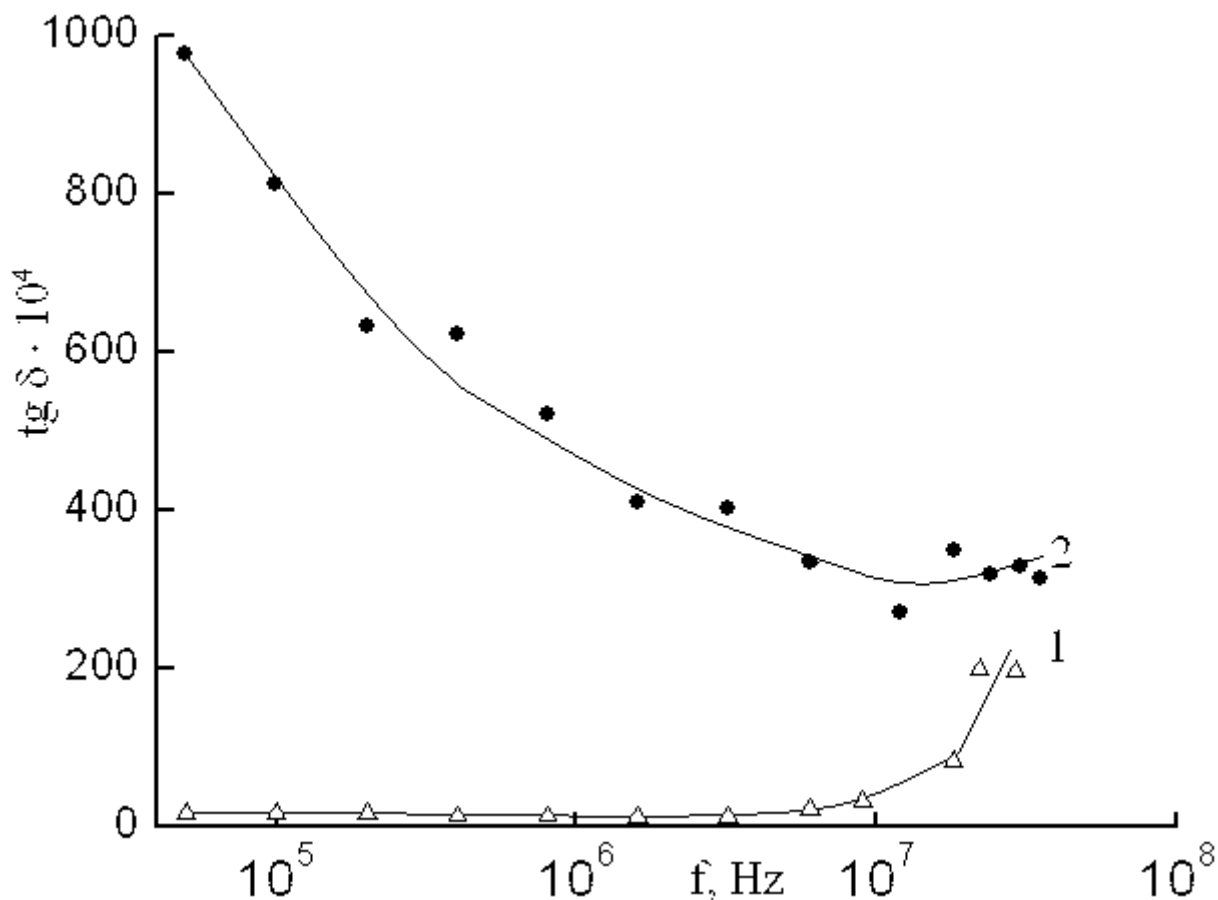


Рис.2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов  $\text{TiGaS}_2$  (1) и  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (2).  $T = 300$  К.

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристалла  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (кривая 2) при 300 К. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость  $\sigma_{\text{ac}}(f)$  для монокристалла  $\text{TiGaS}_2$  [2] (кривая 1). В частотной области  $5 \cdot 10^4 \div 10^6$  Hz ас-проводимость монокристалла  $\text{TiGaS}_2$  изменялась по закону  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ , а при  $f = 10^6 \div 3 \cdot 10^7$  Hz  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^2$ . Дисперсионная кривая  $\sigma_{\text{ac}}(f)$  образца  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  имела три наклона:

$$\sigma_{\text{ac}} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3, \quad (3)$$

где  $\sigma_1 \sim f^{0.6}$  в интервале частот  $f = 5 \cdot 10^4 \div 4 \cdot 10^5$  Hz;  $\sigma_2 \sim f^{0.8}$  при  $f = 4 \cdot 10^5 \div 1.2 \cdot 10^7$  Hz и  $\sigma_3 \sim f^{1.2}$  при  $f > 10^7$  Hz.

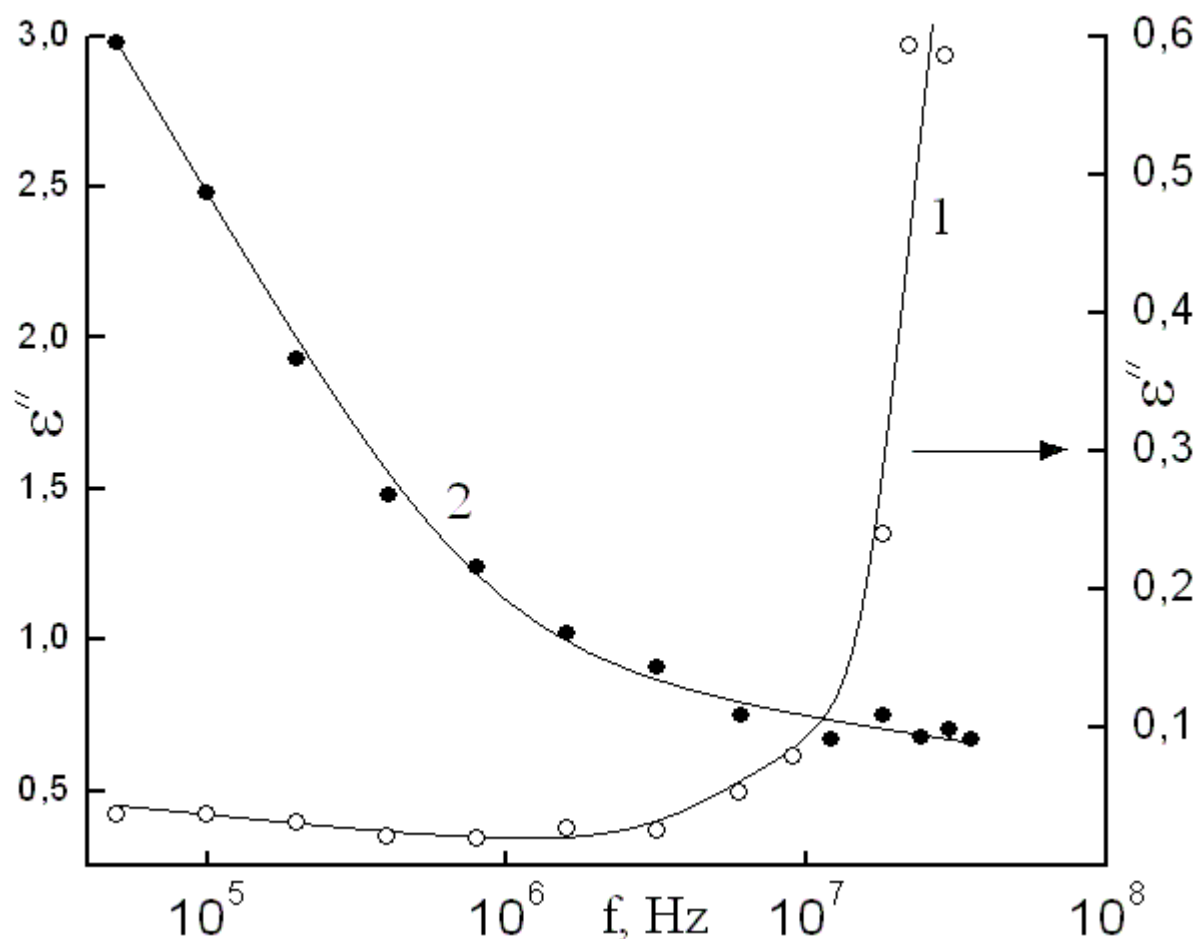


Рис.3. Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{TiGaS}_2$  (1) и  $\text{TiGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (2).

Обычная ас-проводимость зонного типа является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10} \div 10^{11}$  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 локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [4]. 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 [5]:

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

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  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $\nu_{ph}$  – фононная частота.

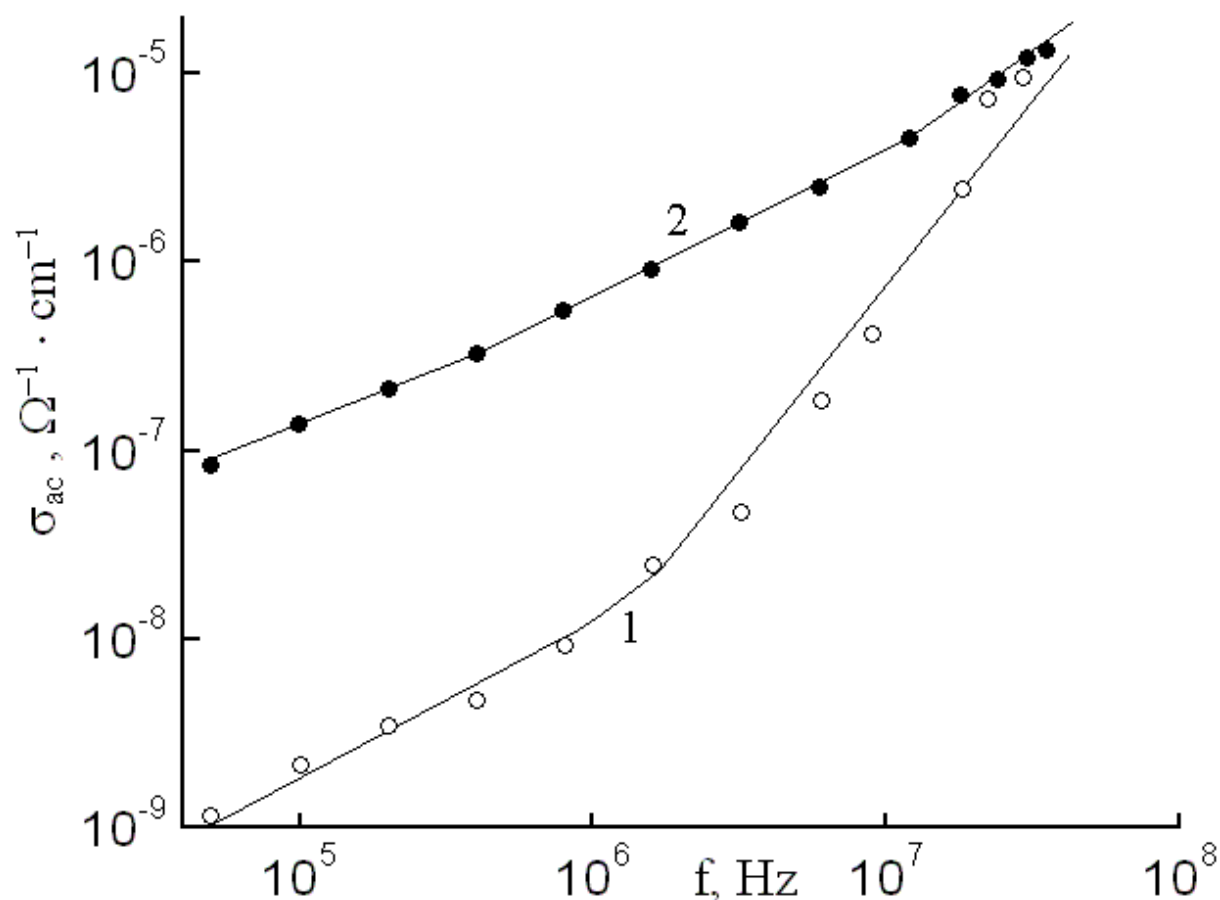


Рис.4. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  (1) и  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  (2) при  $T = 300$  К.

Согласно формуле (4) ас-проводимость зависит от частоты как  $f[\ln(\nu_{ph}/f)]^4$ , т.е. при  $f \ll \nu_{ph}$   $\sigma_{ac}$  приблизительно пропорциональна  $f^{0.8}$ . С помощью формулы (4) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение  $N_F$  для монокристалла  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  составляло  $N_F = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Следует отметить, что в  $\text{TlGaS}_2$  [2] для  $N_F$  было получено значение, примерно на порядок меньше ( $2.1 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Т.е. легирование монокристалла  $\text{TlGaS}_2$  хромом приводило к увеличению на один порядок плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях  $N_F$  для радиуса локализации взято

значение  $a = 14 \text{ \AA}$  по аналогии с сульфидом галлия [6], являющимся бинарным аналогом  $\text{TlGaS}_2$ . А значение  $v_{ph}$  для  $\text{TlGaS}_2$  порядка  $10^{12} \text{ Hz}$  взято из [7].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по следующей формуле [4]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{v_{ph}}{f}\right). \quad (5)$$

В формуле (5) значение  $f$  соответствует средней частоте, при которой наблюдается  $f^{0.8}$  – закон. Вычисленное по формуле (5) значение  $R$  для монокристалла  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  составляло  $85 \text{ \AA}$ . В  $\text{TlGaS}_2$  для  $R$  было получено значение  $103 \text{ \AA}$  [2].

Эти значения  $R$  примерно в  $6 \div 7$  раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ .

Значение  $R$  позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (6)$$

определить среднее время прыжков в монокристалле  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ :  $\tau = 0.16 \text{ mks}$ , которое было более чем в 10 раз меньше, чем в  $\text{TlGaS}_2$  [2].

По формуле:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \quad (7)$$

в  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . А по формуле:

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (8)$$

определена концентрация глубоких ловушек в  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ , ответственных за ас-проводимость:  $N_t = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Ниже в табл. 2 приведены для сравнения параметры, определенные из измерений диэлектрических свойств монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  на переменном токе.

Таблица 2. Параметры монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ , определенные из высокочастотных диэлектрических измерений ( $T = 300 \text{ K}$ )

Кристалл	$N_F, \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	$\tau, \text{ mks}$	$R, \text{ \AA}$	$R/a$
$\text{TlGaS}_2$	$2.1 \cdot 10^{18}$	2.0	103	7
$\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$	$1.6 \cdot 10^{19}$	0.16	85	6

Из табл. 2 наглядно видно, что легирование монокристалла  $\text{TlGaS}_2$  хромом приводило к увеличению почти на порядок плотности состояний вблизи уровня Ферми и к уменьшению средней длины и времени прыжков.

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов монокристалла  $\text{TlGaS}_2\langle\text{Cr}\rangle$  позволили установить природу диэлектрических потерь, механизм переноса заряда, оценить плотность состояний вблизи уровня Ферми, их разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе. Показано, что за счет легирования монокристалла  $\text{TlGaS}_2$  хромом можно управлять его диэлектрическими свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 4, 612 (1998).
2. С.Н. Мустафаева. ФТТ **46**, 6, 979 (2004).
3. С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, Ю.Г.Асадов. Тез. докл. XII-ой Национальной конф. по росту кристаллов. НКРК–2006. Ин-т кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН. Москва. 2006. С. 202.
4. Н.Мотт, Э.Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. 1974. 472 с.
5. M.Pollak. Phil. Mag. **23**, 519 (1971).
6. V.Augelli, C.Manfredotti, R.Murri, R.Piccolo, L.Vasanelli. Nuovo Cimento B **38**, 2, 327 (1977).
7. К.Р.Аллахвердиев, Е.А.Виноградов, Р.Х.Нани и др. Колебательный спектр кристаллов  $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\beta\text{-TlInS}_2$  // В кн.: Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Элм. 1982. С. 55 – 63.