

UDK 541.123.3+537.226.2

ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$

Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Абдинбеков С.С., Гаджиева А.А.

Институт физики Национальной Академии наук Азербайджана
1143 Баку, Проспект Г.Джавида 131

Экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов монокристалла $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ 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 TlGaS_2 никелем можно управлять его диэлектрическими свойствами и ас-проводимостью.

Ключевые слова: монокристалл, диэлектрические свойства, проводимость, локализованные состояния.

The results of high-frequency dielectric measurements on obtained $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ single crystals provided an opportunity to determine the nature of dielectric losses, the mechanism of charge transport, and also to evaluate the density of states at the Fermi level; the average time of charge carrier hopping between localized states, average hopping distance, scattering of trap states near the Fermi level; concentration of deep traps determining the ac conductivity of the crystals. It was shown that doping of TlGaS_2 single crystals with Ni allows to control their dielectric properties and ac-conductivity.

Keywords: single crystal, dielectric properties, conductivity, localized states.

1. Введение

Монокристаллы TlGaS_2 , обладающие слоистой структурой и характеризующиеся высокой фоточувствительностью и оптической прозрачностью, являются перспективными материалами для возможных применений в фотоприемниках, фотопреобразователях, детекторах импульсного лазерного излучения и рентгенрегистрирующих устройствах [1-6].

Изучение электрических свойств слоистых монокристаллов TlGaS_2 на постоянном [1] и переменном токе [2] показало, что при температурах $T < 200$ К и частотах $f = 5 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц 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 , взятых из одной технологической партии, хорошо согласуются друг с другом. В силу своей слоистости монокристаллы TlGaS_2

склонны к политипизму, поэтому физические параметры этих кристаллов, взятых из разных технологических партий, не всегда согласуются друг с другом.

В предыдущих работах [2–6] были изучены диэлектрические свойства как специально не легированных слоистых монокристаллов TlGaS_2 [2], так и легированных переходными металлами, в частности, хромом [3], марганцем [4], кобальтом [5,6]. Было показано, что частичное замещение галлия в монокристаллах TlGaS_2 переходными металлами приводит к существенному изменению диэлектрических коэффициентов полученных монокристаллов и изменяет в них природу диэлектрических потерь.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния частичного замещения галлия никелем в монокристалле TlGaS_2 на диэлектрические свойства и электропроводность полученных монокристаллов, измеренных на переменном токе.

2. Методика эксперимента

Для получения гомогенных образцов $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (процентное содержание никеля в кристаллах взято равным 1 мол. %) использован метод прямого синтеза исходных компонентов. Монокристаллы $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ выращены методом Бриджмена.

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ измерены резонансным методом [7]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$ Гц.

Образцы из $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической С-оси кристалла. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина монокристаллических образцов из $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ составляла 400 мкм, а площадь обкладок – $7.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) ± 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 их обсуждение

На рис. 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) образцов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$. Из рис. 1 видно, что в TlGaS_2 (кривая 1) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии ϵ не наблюдается. Легирование кристалла TlGaS_2 никелем приводит к заметной диэлектрической дисперсии (рис.1, кривая 2). Так, в $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ с изменением частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Гц значение ϵ уменьшалось от 46.5 до 34.

Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ с ростом частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Гц (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о релаксационной дисперсии [8]. Частичное замещение галлия никелем в TlGaS_2 приводило к заметному увеличению ϵ ; так при $f = 5 \cdot 10^4$ Гц значение ϵ $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ в два раза превышало значение ϵ TlGaS_2 .

Значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) изученных монокристаллов $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ существенно превышали значения $\text{tg}\delta$ в TlGaS_2 (табл.1). Гиперболический спад $\text{tg}\delta$ с увеличением частоты в монокристаллах TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ свидетельствует о потерях сквозной проводимости [8]. Однако, при $f > 10^7$ Гц в TlGaS_2 и $f > 3 \cdot 10^7$ Гц в $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ спад $\text{tg}\delta$ сменялся ростом. Этот экспериментальный факт является свидетельством того, что при высоких частотах на фоне потерь на электропроводность начинают проявляться релаксационные потери [8].

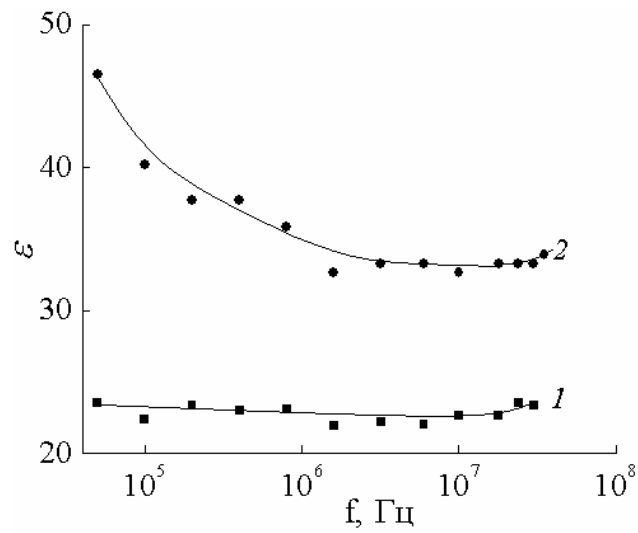


Рис.1. Дисперсионные кривые $\epsilon(f)$ для монокристаллов TlGaS_2 (1) и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (2) при 300 К.

Таблица 1. Значения $\text{tg}\delta$ монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ в зависимости от частоты

Частота, Гц	$\text{tg}\delta \times 10^4$	
	TlGaS_2	$\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$
$5 \cdot 10^4$	172	331
10^5	125	281
$2 \cdot 10^5$	94	221
$4 \cdot 10^5$	88	216
$8 \cdot 10^5$	78	178
$1.6 \cdot 10^6$	60	157
$3.2 \cdot 10^6$	51	130
$6 \cdot 10^6$	45	110
10^7	45	108
$1.8 \cdot 10^7$	50	107
$2.4 \cdot 10^7$	52	108
$3 \cdot 10^7$	58	99
$3.5 \cdot 10^7$	-	105

На рис. 2 приведена частотная зависимость ϵ'' монокристаллов TlGaS_2 (кривая 1) и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (кривая 2). В отличие от монокристалла TlGaS_2 , в $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ дисперсионная кривая $\epsilon''(f)$ характеризовалась довольно ощутимым спадом во всей изученной области

частот. При $f = 5 \cdot 10^4$ Гц значение ε'' монокристалла $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ почти в 4 раза превышало значение ε'' нелегированного монокристалла TlGaS_2 .

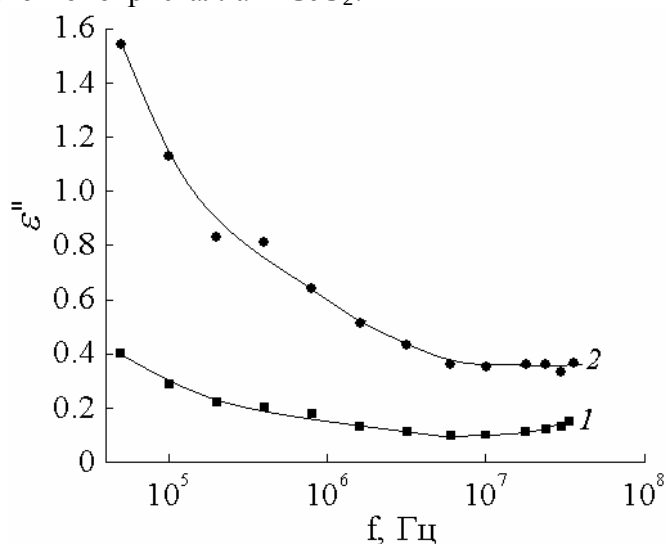


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS_2 (1) и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (2).

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристалла $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (кривая 2) при 300 К. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость $\sigma_{ac}(f)$ для монокристалла TlGaS_2 (кривая 1).

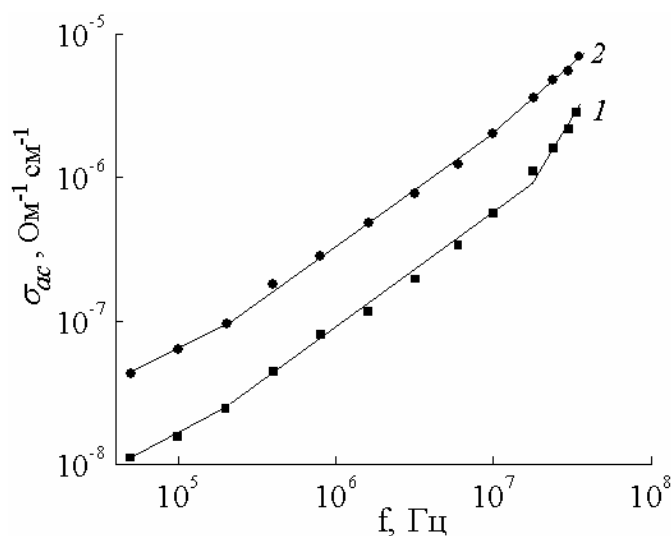


Рис. 3. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов TlGaS_2 (1) и $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ (2) при $T = 300$ К.

В частотной области $5 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^5$ Гц ас-проводимость монокристалла TlGaS_2 изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$, а при $f = 2 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^7$ Гц $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. При $f > 2 \cdot 10^7$ Гц имела место квадратичная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^2$. Дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$ образца $\text{TlGaS}_2\langle\text{Ni}\rangle$ также имела три наклона:

$$\sigma_{ac} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3, \quad (1)$$

где $\sigma_1 \sim f^{0.5}$ в интервале частот $f = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ Гц; $\sigma_2 \sim f^{0.8}$ при $f = 2 \cdot 10^5 - 10^7$ Гц и $\sigma_3 \sim f$ при $f > 10^7$ Гц.

Полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [9]:

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

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

С помощью формулы (2) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение N_F для монокристалла $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ составляло $N_F = 1.1 \cdot 10^{19}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. В TlGaS_2 для N_F было получено значение $N_F = 5.9 \cdot 10^{18}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. Т.е. легирование монокристалла TlGaS_2 никелем приводило к двукратному увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14$ Å [2]. А значение v_{ph} для TlGaS_2 порядка 10^{12} Гц.

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [9]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (3)$$

Вычисленное по формуле (3) значение R для монокристалла $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ составляло 86 Å. В TlGaS_2 для R было получено значение 81 Å. Эти значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$. По формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (4)$$

определено среднее время прыжков в монокристалле $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$: $\tau = 0.2$ мкс (в TlGaS_2 $\tau = 0.1$ мкс). Формула [9]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \quad (5)$$

позволила оценить в $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 6.6 \cdot 10^{-2}$ эВ. А по формуле:

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (6)$$

определена концентрация глубоких ловушек в $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$, ответственных за аспроводимость: $N_t = 7.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Ниже в табл. 2 приведены для сравнения параметры локализованных состояний, определенные из измерений диэлектрических свойств монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$ на переменном токе.

Таблица 2. Параметры локализованных состояний в монокристаллах TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2<\text{Ni}>$, определенные из высокочастотных диэлектрических измерений ($T = 300$ K)

Кристалл	N_F , $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	τ , мкс	R , Å	ΔE , эВ
TlGaS ₂	$5.9 \cdot 10^{18}$	0.1	81	0.15
TlGaS ₂ <Ni>	$1.1 \cdot 10^{19}$	0.2	86	0.066

Из табл. 2 наглядно видно, что легирование монокристалла TlGaS₂ никелем приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми, среднего времени и расстояния прыжков. При этом энергетическая полоса локализованных вблизи уровня Ферми состояний сужалась.

4. Заключение

В слоистых легированных монокристаллах TlGaS₂<Ni> изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), действительной (ϵ) и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и ас-проводимости (σ_{ac}) поперек слоев в области частот $f=5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$ Гц. Установлено, что в изученных монокристаллах TlGaS₂<Ni> имеет место релаксационная дисперсия. Частичное замещение галлия в монокристаллах TlGaS₂ никелем приводит к модифицированию дисперсионных кривых $\epsilon(f)$ и $\epsilon''(f)$. При $f = 5 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^7$ Гц в TlGaS₂<Ni> имеют место потери на электропроводность. В диапазоне частот $f = 2 \cdot 10^5$ – 10^7 Гц ас-проводимость монокристалла TlGaS₂<Ni> подчинялась закономерности $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность (N_F) и разброс (ΔE) состояний, лежащих в окрестности уровня Ферми $N_F = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ и $\Delta E = 6.6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$; среднее время (τ) и расстояние (R) прыжков $\tau = 0.2 \text{ мкс}$ и $R = 86 \text{ Å}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 612-615.
2. Мустафаева С.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 979-981.
3. Мустафаева С.Н. // Журнал Радиоэлектроники. 2008. № 8. С. 1-8.
4. Мустафаева С.Н. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 530-533.
5. Мустафаева С.Н. // Журнал Радиоэлектроники. 2009. № 4. С. 1-10.
6. Mustafaeva S.N. // Book of Abstracts. 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-16). Technical University Berlin, Germany. Sept. 15-19, 2008. ID:23.
7. Мустафаева С.Н. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74-79.
8. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. С.Пб.-Москва-Краснодар. 2004..
9. Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва. Мир. 1974.

Article received 2017-06-29