

Диэлектрические свойства слоистых монокристаллов FeGaInS₄ в переменном электрическом поле

© Ф.М. Мамедов⁺, Н.Н. Нифтиев*

⁺ Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева
Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

* Азербайджанский государственный педагогический университет,
Az-1000 Баку, Азербайджан

E-mail: namiq7@bk.ru

(Получена 16 февраля 2016 г. Принята к печати 24 февраля 2016 г.)

Приводятся результаты исследований частотных и температурных зависимостей диэлектрических потерь и мнимая часть диэлектрической проницаемости в монокристаллах FeGaInS₄ на переменном токе. Определены экспериментальные их значения. Установлено, что в монокристаллах FeGaInS₄ в области частот 10⁴–10⁶ Гц тангенс угла диэлектрических потерь и мнимой части диэлектрической проницаемости уменьшается обратно пропорционально частоте ($\text{tg } \delta \sim 1/\omega$) и проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. В FeGaInS₄ рассчитано время релаксации и установлено, что в этом кристалле имеется механизм электронной поляризации, обусловленной тепловым движением.

В последние годы значительное внимание уделяется магнитным полупроводникам типа AB_2X_4 (где A — Mn, Fe, Co, Ni; B — Ga, In; X — S, Se, Te) [1–19]. Эти соединения обладают уникальными физическими свойствами, что дает основание полагать перспективным использование их для изготовления ряда оптоэлектронных приборов нового класса, управляемых с помощью магнитного поля. В [18,19] при соотношении 1:1 шпинельной структуры FeIn₂S₄ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и ромбической структуры FeGa₂S₄ (пространственная группа $Pna2_1$) получены новые слоистые полумонокристаллы состава FeGaInS₄ и исследованы их электрические свойства в статическом и переменном полях. В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований диэлектрических характеристик слоистых монокристаллов FeGaInS₄ в переменном электрическом поле.

Монокристаллы FeGaInS₄ были получены методом Бриджмена. Рентгенографическим методом установлено, что монокристаллы кристаллизуются в структуре однопакетного политипа ZnIn₂S₄ [20] с параметрами кристаллической решетки: $a = 3.81$, $c = 12.17$ Å, $z = 1$, пр. гр. $P3m1$. Для измерения диэлектрических свойств из пластинок монокристаллов толщиной ~ 0.1 мм нанесением серебряной пасты были изготовлены конденсаторы. Конденсаторы помещались в криостат, регулируемый в интервале температур от 293 до 400 К. Точность измерения температуры составляла ± 0.5 К. Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (частоты 25–10⁶ Гц).

На рис. 1, *a* показана частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) при температуре 296 К для монокристаллов FeGaInS₄. Из рисунка видно, что с ростом частоты значение тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается. В монокристаллах FeGaInS₄ имеет

место сильная компенсация [18]. Поэтому значение тангенса угла диэлектрических потерь бывает достаточно большим. Известно, что в диэлектрике и в полупроводнике диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая превращается в тепло. Одним из механизмов превращения электрической энергии в тепловую в диэлектриках является электропроводность. В кристалле свободные электроны получают энергию от электрического поля, перемещаясь, создают электрический ток и на пути своего свободного пробега теряют энергию при взаимодействиях с атомами и молекулами диэлектрика.

Известно, что в случае параллельного соединения C_R и R тангенс угла диэлектрических потерь описывается соотношением [21]

$$\text{tg } \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{I}{\omega C_R R} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0 \omega}, \quad (1)$$

где C_R — емкость, R — сопротивление образца, I_a — активный ток, I_r — реактивный ток, $\omega = 2\pi f$ — частота, σ — электропроводность, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Для монокристаллов FeGaInS₄ электропроводность и диэлектрическая проницаемость зависят от частоты очень слабо [21]. Если это изменение не учитывать, то тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается обратно пропорционально частоте ($\text{tg } \delta \sim 1/\omega$). Из рис. 1, *a* видно, что при температуре 296 К в частотной области 10⁴–10⁶ Гц наблюдается зависимость $\text{tg } \delta \sim 1/\omega$.

На рис. 1, *b* показаны зависимости $\ln(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim \ln \omega$ при температуре 296 К для монокристаллов FeGaInS₄. Известно, что диэлектрические потери зависят от механизма проводимости: в случае зонного механизма $\sigma \neq \sigma(\omega)$, а при прыжковом механизме $\sigma \sim \omega^S$

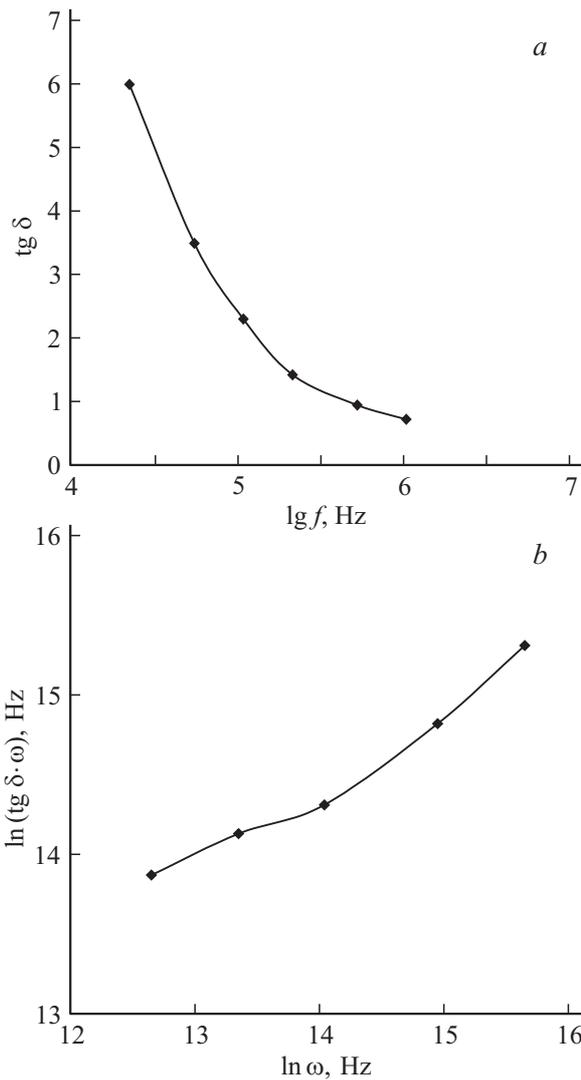


Рис. 1. *a* — частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при температуре 296 К для монокристаллов FeGaInS₄. *b* — зависимость $\ln(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim \ln \omega$ при температуре 296 К для монокристаллов FeGaInS₄.

($0.1 \leq s \leq 1.0$). При доминирующей роли разных механизмов в проводимости частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь можно описать так [22]:

$$\text{tg } \delta(\omega) \sim (\omega^{-1} + \omega) \quad (2)$$

— зонный механизм,

$$\text{tg } \delta(\omega) \sim \omega(\omega^{s-2} + 1) \quad (3)$$

— прыжковый механизм.

Из (2) следует, что при доминирующей роли в проводимости зонного механизма в координатах $\ln(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim f(\omega)$ должна наблюдаться прямолинейная зависимость. Из рис. 1, *b* видно, что прямолинейная зависимость не имеет места. Можно предположить, что в монокристаллах FeGaInS₄ проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

На рис. 2 показаны зависимости $\lg(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim f(1/T)$ в переменном токе при различных значениях частоты для монокристаллов FeGaInS₄. Из рисунка следует, что при низких температурах на зависимости $\lg(\text{tg } \delta \cdot \omega)$ от $10^3/T$ выявляется один линейный участок, и с ростом температуры наблюдается возрастание $\text{tg } \delta$. Известно, что зависимость $\text{tg } \delta \sim f(T)$ определяется следующим выражением:

$$\text{tg } \delta(T) \sim \left[\frac{1}{\omega} \exp(-\Delta E_\sigma/kT) + \omega \exp(\Delta E_\mu/kT) \right], \quad (4)$$

где ΔE_σ и ΔE_μ — энергии активации электропроводности и подвижности соответственно. В низкотемпературной области (рис. 2) увеличение $\text{tg } \delta$ с ростом температуры, в частности, означает, что диэлектрические потери в монокристаллах FeGaInS₄ в основном определяются первым членом в (4), т. е. током проводимости. Поэтому из (4) получается

$$\text{tg } \delta(T) \sim \frac{1}{\omega} \exp(-\Delta E_\sigma/kT). \quad (5)$$

Из зависимости $\lg(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim f(1/T)$ определяется энергия активации ($\Delta E^{\text{tg } \delta}$). При частотах $5 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц значения $\Delta E^{\text{tg } \delta}$ изменяются в интервале 0.16–0.095 эВ. При высоких температурах линии отличаются от прямых (рис. 2).

В работе [19] исследованы частотные и температурные зависимости действительной части диэлектрической

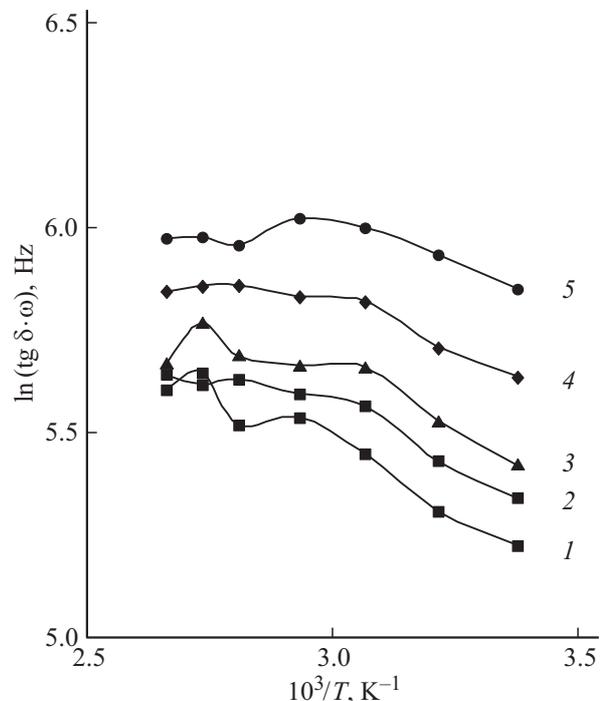


Рис. 2. Зависимость $\lg(\text{tg } \delta \cdot \omega) \sim f(1/T)$ на переменном токе при различных значениях частоты для монокристаллов FeGaInS₄. *f*, Гц: 1 — $5 \cdot 10^4$, 2 — 10^5 , 3 — $2 \cdot 10^5$, 4 — $5 \cdot 10^4$, 5 — 10^6 .

проницаемости (ϵ') слоистых монокристаллов FeGaInS₄ в переменном электрическом поле. Определены действительная часть диэлектрической проницаемости монокристаллов и энергии активации действительной части диэлектрической проницаемости. В настоящей работе мы исследовали частотные и температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ''). Известно, что величина $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ характеризует мощность потерь — количество теплоты, выделяемое в единице объема диэлектрика за единицу времени [21].

На рис. 3 приведены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты для монокристаллов FeGaInS₄ при различных температурах. Видно, что в частотном интервале 50–200 кГц мнимая часть диэлектрической проницаемости с ростом частоты уменьшается быстрее, чем в частотном интервале $2 \cdot 10^5 - 10^6$ Гц.

На рис. 4 приведены температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости слоистых монокристаллов FeGaInS₄ при различных частотах. Видно, что с ростом частоты наблюдается уменьшение ϵ'' . С ростом температуры вначале ϵ'' быстро растет, а потом, начиная с температуры 341 К растет медленнее.

Известно, что уравнениями Дебая для действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости определяются следующими выражениями [23]:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (7)$$

Как следует из (6) и (7), температурная зависимость ϵ' и ϵ'' будет определяться температурной зависимостью времени релаксации (τ) и электропроводностью (σ) материала. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' будут зависеть от механизма проводимости (так как если в случае зонного механизма $\sigma \neq \sigma(\omega)$, то при прыжковом механизме проводимости $\sigma = \sigma(\omega)$).

Теперь качественно рассмотрим температурную и частотную зависимости ϵ' и ϵ'' . Предположим, что имеем дело с плохо проводящим полупроводником. Тогда в низкочастотной области ($\omega \tau \ll 1$) из (6) и (7) имеем:

$$\epsilon' = \epsilon_s = \text{const}, \quad (8)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau. \quad (9)$$

Как следует из (8), в низкочастотной области действительная часть диэлектрической проницаемости (ϵ') постоянна и равна статической проницаемости ϵ_s . Мнимая часть проницаемости при этом с увеличением частоты в целом должна уменьшаться (благодаря первому члену в (9)).

Поскольку ϵ'' содержит в себе σ и τ , и эти величины для диэлектриков зависят от температуры, а σ также и от частоты, то вид дисперсионной кривой в случаях

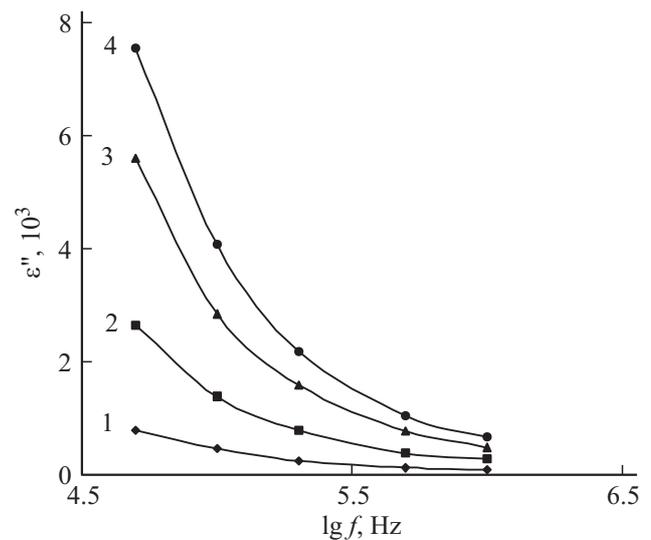


Рис. 3. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости FeGaInS₄ от частоты измерений при различных температурах T , К: 1 — 296, 2 — 326, 3 — 356, 4 — 376.

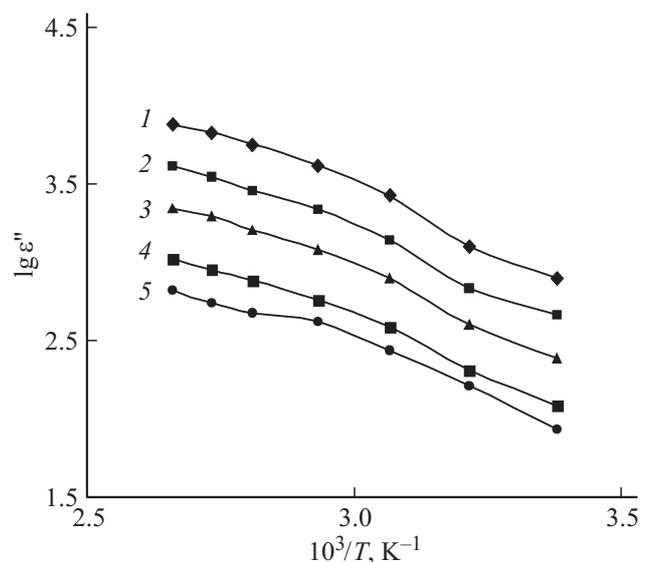


Рис. 4. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов FeGaInS₄ на частотах f , Гц: 1 — $5 \cdot 10^4$, 2 — 10^5 , 3 — $2 \cdot 10^5$, 4 — $5 \cdot 10^4$, 5 — 10^6 .

зонного и перескокового механизмов будет различным. В частности, если в сквозной проводимости доминирующим является зонный механизм, то в силу того что $\sigma \neq \sigma(\omega)$, $\sigma \sim \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$ и $\tau \sim \exp(\Delta E_\mu/kT)$, из (7) получим

$$\epsilon'' \approx \frac{1}{\epsilon_0 \omega} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \exp\left(\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right). \quad (10)$$

Согласно (10), в низкочастотной области с увеличением частоты мнимая часть диэлектрической проницаемости в целом будет уменьшаться.

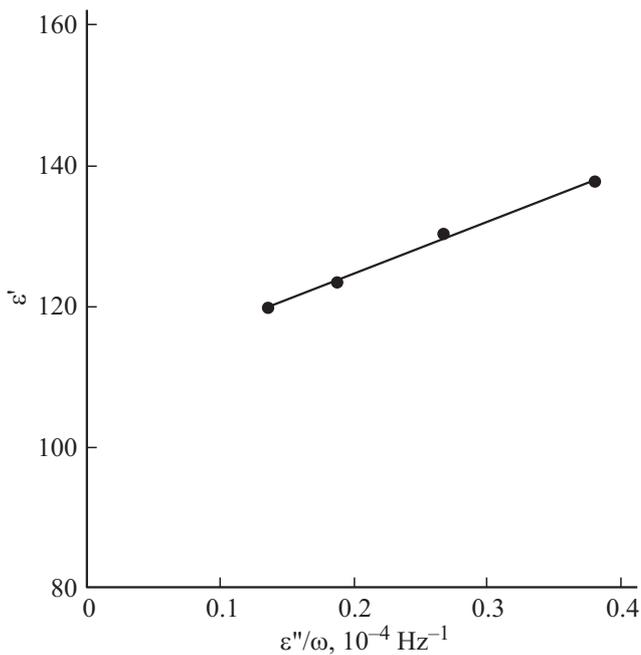


Рис. 5. Зависимость $\epsilon' \sim f(\epsilon''/\omega)$ при температуре 296 К для монокристаллов FeGaInS₄.

В случае перескокового механизма проводимости $\sigma \sim \omega^s$. Поэтому из (10) имеем

$$\epsilon'' \approx \frac{1}{\epsilon_0 \omega^{1-s}} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + \tau_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega \exp\frac{\Delta E_\mu}{kT}. \quad (11)$$

Как видно, в низкочастотной области температурная и частотная зависимости ϵ'' плохо проводящего полупроводника в случаях зонного и перескокового механизмов подобны друг другу. На рис. 3 видно, что в исследуемых температурах мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов FeGaInS₄ уменьшается обратно пропорционально частоте, а при исследуемых частотах с ростом температуры ϵ'' растет экспоненциально (рис. 4).

Несмотря на приближенность уравнения Дебая, исходя из этого можно оценить величину времени релаксации τ . Действительно, после простых преобразований из (8) и (9) имеем:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\tau} \frac{\epsilon''}{\omega}. \quad (12)$$

Как следует из (12) предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ и время релаксации (τ) могут быть определены как отрезок $\epsilon' = f(\epsilon''/\omega)$ от оси ординат и тангенс угла этой прямой соответственно. Экспериментальная зависимость $\epsilon' = f(\epsilon''/\omega)$, приведенная на рис. 5, показывает, что линейная зависимость $\epsilon' = f(\epsilon''/\omega)$ в целом наблюдается. Из указанной зависимости определены ϵ_∞ и τ . Оказалось, что в нашем случае $\epsilon_\infty = 110$ и $\tau = 1.3 \cdot 10^{-6}$ с. Зная время релаксации, можно предполагать о механизме поляризации в этих соединениях.

Известно, что время релаксации электронной поляризации, обусловленной тепловым движением, обычно составляет $10^{-2} - 10^{-7}$ с. В монокристаллах FeGaInS₄ при поляризации время релаксации равно $1.3 \cdot 10^{-6}$ с. Это соответствует электронной поляризации, обусловленной тепловым движением. Этот механизм поляризации характерен для твердых диэлектриков [21].

Таким образом, исследованы частотные и температурные зависимости диэлектрических потерь и мнимая часть диэлектрической проницаемости в монокристаллах FeGaInS₄ в переменном токе. Определены тангенс угла диэлектрических потерь и энергии активации носителей тока монокристаллов. Установлено, что в монокристаллах FeGaInS₄ в области частот $10^4 - 10^6$ Гц тангенс угла диэлектрических потерь и мнимой части диэлектрической проницаемости уменьшается обратно пропорционально частоте ($\text{tg } \delta \sim 1/\omega$), и проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. В FeGaInS₄ рассчитано время релаксации и установлено, что в этом кристалле имеется механизм электронной поляризации, обусловленной тепловым движением.

Список литературы

- [1] G. Medvedkin, Yu. Rud, M. Tairov. Phys. Status Solidi A, **111**, 289 (1989).
- [2] Q. Lu, K. Hu, K. Tank, Y. Qian, G. Zhou, X. Liu. Chem. Lett., **28**, 481 (1999).
- [3] A. Memo, W. Kwarteng-Acheampong, H. Haeseler. Mater. Res. Bull., **38**, 1057 (2003).
- [4] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. Письма ЖТФ, **10**, 49 (2003).
- [5] N.N. Niftiyev, O.B. Taqiev. Inorganic mater., **39**, 576 (2003).
- [6] R. Sharma, A. Rastogi, S. Kohli, T. Kang, G. Singh. Physica B, **351**, 45 (2004).
- [7] C. Xiangying, Z. Zhongjie, Z. Xingta et al. J. Cryst. Growth, **277**, 524 (2005).
- [8] N. Tsuboi, K. Ogihara, Y. Suda, K. Oishi, S. Kobayashi, F. Kaneko. Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 725 (2005).
- [9] S. Lei, K. Tang, Z. Fang, Y. Qi, H. Zheng. Mater. Res. Bull., **41**, 2325 (2006).
- [10] T. Torres, V. Sagredo, L.M. de Chalbaund, G. Attolini, F. Bolzoni. Phys. Condens. Matter., **384**, 100 (2006).
- [11] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. ФТП, **41**, 17 (2007).
- [12] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [13] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Ложкин. ФТП, **45**, 941 (2011).
- [14] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, С.В. Труханов, Ю.А. Федотова. ФТП, **46**, 624 (2012).
- [15] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. Опт. и спектр., **112**, 96 (2012).
- [16] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов, Ф.М. Мамедов. ЖТФ, **82**, 153 (2012).
- [17] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов, Ф.М. Мамедов. ФТП, **48**, 1469 (2014).
- [18] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **38**, 522 (2004).
- [19] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов, Ф.М. Мамедов. ФТП, **43**, 1447 (2009).
- [20] C. Batistony, L. Gastaldi, G. Mattogno, M. Simeone, S. Vitioli. Sol. St. Commun., **61**, 43 (1987).

- [21] Ю.М. Поплавко. *Физика диэлектриков* (М., Высш. шк., 1980).
- [22] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [23] П.Г. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков* (М., Высш. шк., 1977).

Редактор Г.А. Оганесян

Dielectric properties of layered monocrystals FeGaInS_4 in alternating electric field

F.M. Mammadov⁺, N.N. Niftiyev*

⁺ Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, Az-1143 Baku, Azerbaijan

* Azerbaijan State Pedagogical University, Az-1000 Baku, Azerbaijan

Abstract The results of researches of frequency and temperature dependencies of dielectric lose and imaginary part of dielectric conductivity in monocrystals FeGaInS_4 on alternating current are present and their experimental values are obtained. It was established that in monocrystals FeGaInS_4 in the 10^4 – 10^6 Hz frequency range the loss tangent and imaginary part of dielectric conductivity are decreased inversely proportional to the frequency ($\text{tg } \delta \sim 1/\omega$) and conductivity is characterized by zone hopping mechanism. The relaxation time is calculated in monocrystals FeGaInS_4 and it is established that this crystal contains mechanism of electron polarization due to thermal motion.