

03

Электропроводность и диэлектрические характеристики твердых растворов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$

© В.Г. Гуртовой¹, А.У. Шелег¹, С.Н. Мустафаева², Э.М. Керимова², С.Г. Джафарова³

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

² Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

³ Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

E-mail: hurtavy@physics.by

(Поступила в Редакцию 30 января 2017 г.)

Проведены исследования влияния состава и температуры на электропроводность и диэлектрическую проницаемость системы $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$. Установлено, что с ростом температуры диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость увеличиваются, а с ростом концентрации $InSe_2$ изменяются по линейному закону, при этом проводимость уменьшается, а диэлектрическая проницаемость растет. Подтверждено наличие в исследованной системе двух рядов твердых растворов. Показано, что с ростом концентрации $InSe_2$ температуры фазовых переходов соразмерная–несоразмерная фаза смешаются в область более низких температур.

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф15-016 от 04 мая 2015 г.).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44745.22

1. Введение

Кристаллы $TlGaS_2$ и $TlInSe_2$ относятся к большому семейству трехкомпонентных полупроводниковых соединений типа $TlB^{III}C_2^{VI}$ ($B = In, Ga; C = S, Se$), которые представляют значительный научный и практический интерес. Одной из особенностей этого семейства является сильная анизотропия физических характеристик, обусловленная ярко выраженной слоистой кристаллической структурой. Поскольку взаимодействие между слоями в этих кристаллах осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, слоистые пакеты могут легко сдвигаться относительно друг друга. Это приводит к политипизму у многих представителей семейства $TlB^{III}C_2^{VI}$, что существенным образом влияет на их физические свойства [1–3].

Следует отметить, что кристаллы этого семейства проявляют как полупроводниковые, так и сегнетоэлектрические свойства. Кроме того, у некоторых кристаллов этой группы обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры [4–6].

В обзоре [7] приведен анализ результатов исследований физических свойств соединений группы $TlB^{III}C_2^{VI}$. Показано, что, несмотря на многочисленные исследования этих соединений, многие их физические характеристики не совпадают, в частности, значения температур

ФП, приводимые разными авторами для одних и тех же кристаллов, сильно различаются. Такие расхождения обусловлены прежде всего тем, что модулированная сверхструктура очень чувствительна к состоянию образца. Структурные дефекты, различные примеси, наличие политипии и др. оказывают большое влияние на температуры ФП в этих кристаллах.

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные публикации, посвященные исследованиям различных физических свойств кристаллов $TlGaS_2$ и $TlInSe_2$, прямых доказательств существования в них модулированных структур нет. Хотя в ряде работ [8–10], посвященных исследованию различных физических свойств данных соединений в зависимости от температуры, выявлены аномалии на кривых этих зависимостей, что свидетельствует о наличии ФП.

Поскольку соединения группы $TlB^{III}C_2^{VI}$ оптически активны, обладают высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне и перспективны для применения в оптоэлектронике, значительный интерес представляют твердые растворы этих соединений. На их основе можно получать материалы с непрерывно изменяющимися свойствами в зависимости от состава, что дает возможность получать кристаллы с наиболее оптимальными характеристиками для практического применения. Поэтому целью настоящей работы является установление закономерностей изменения электрических и диэлектрических характеристик твердых растворов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ в зависимости от состава и температуры.

2. Методика эксперимента

Измерения диэлектрической проницаемости ε и электропроводности σ монокристаллических образцов $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ проводились методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках размером $\sim 2 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля 10^3 – 10^6 Hz в температурном диапазоне 150–320 К. Измерения осуществлялись перпендикулярно естественным плоскостям скола: (001) для образцов с $x = 0, 0.2, 0.4, 0.7$ и (110) для образцов с $x = 0.9, 1$. На образцы наносили омические серебряные контакты и помещали между металлическими прижимными контактами. Держатель с образцом экранировали латунным стаканом, на который через изоляционную прослойку из слюды наматывали нагреватель. Питание нагревателя осуществлялось постоянным током от стабилизированного источника. Температура контролировалась при помощи дифференциальной хромель-копелевой термопары и универсального цифрового вольтметра. Измерения проводились методом непрерывного квазистатического нагревания со скоростью $\sim 0.5 \text{ K/min}$. Точность измерения температуры составляла 0.1–0.2 К. Погрешность измерений диэлектрических характеристик составляла $\sim 0.5\%$. Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались по формуле, соответствующей плоскопараллельному конденсатору.

3. Результаты исследований

Проведенные нами ранее рентгенографические исследования [11] показали, что в системе $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ существуют два ряда твердых растворов: на основе соединения PbGaS_2 с моноклинной структурой в области PbGaS_2 – $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.3}(\text{InSe}_2)_{0.7}$ и на основе PbInSe_2 с тетрагональной структурой в области PbInSe_2 – $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.1}(\text{InSe}_2)_{0.9}$. Представляло интерес провести исследования электрических и диэлектрических характеристик этой системы.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.3}(\text{InSe}_2)_{0.7}$ (а) и $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.1}(\text{InSe}_2)_{0.9}$ (б), полученные на различных частотах измерительного поля. Как видно из рисунка, значения ε с ростом температуры увеличиваются и наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости. С ростом частоты значения ε уменьшаются, что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. На кривых $\varepsilon = f(T)$ монокристалла $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.3}(\text{InSe}_2)_{0.7}$ (см. рис. 1, а) в области температур ~ 180 – 240 K наблюдается широкий максимум. Ранее при исследовании теплоемкости [12] и оптических свойств [9] кристаллов PbGaS_2 было установлено, что в области температур $\sim 173 \text{ K}$ и $\sim 238 \text{ K}$ имеют место аномалии соответствующих физических

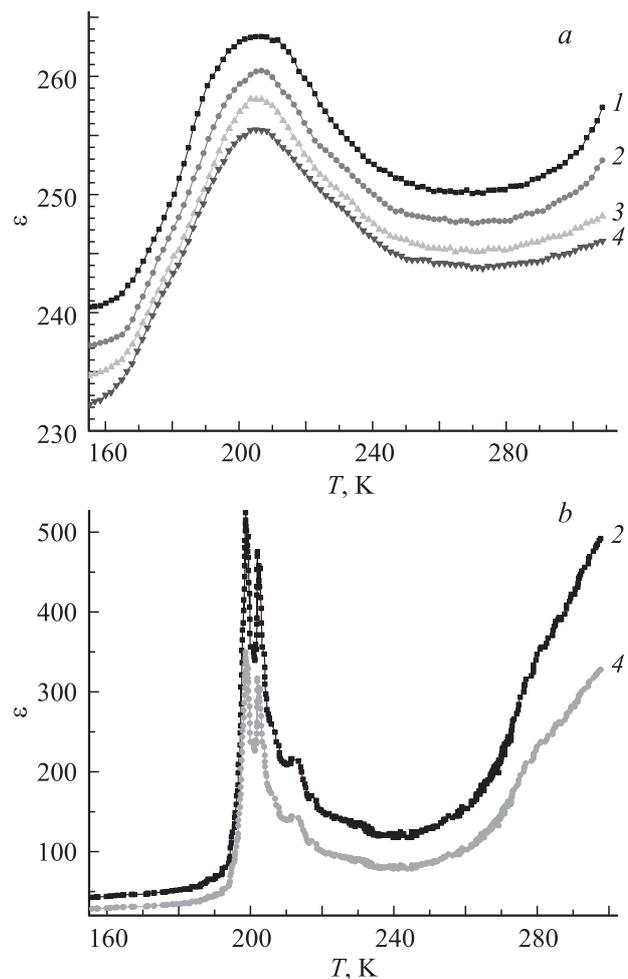


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.3}(\text{InSe}_2)_{0.7}$ (а) и $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.1}(\text{InSe}_2)_{0.9}$ (б) на частотах 10^3 (1), 10^4 (2), 10^5 (3) и 10^6 Hz (4).

свойств. Возможно, в области температур 180–240 К существует несоизмеримая фаза, и поэтому наблюдается такой характер температурной зависимости ε . На кривых температурных зависимостей $\varepsilon = f(T)$ монокристалла $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{0.1}(\text{InSe}_2)_{0.9}$ (см. рис. 1, б) также обнаружены три аномалии: при $T_i = 212 \text{ K}$, $T_{c1} = 202 \text{ K}$ и $T_{c2} = 198.8 \text{ K}$, соответствующие фазовым переходам из парафазы в несоизмеримую фазу (T_i) и из несоизмеримой фазы в соразмеримую, причем происходит расщепление ФП при T_C на два (T_{c1} и T_{c2}). Аналогичные результаты получены в [10] при исследовании диэлектрических свойств кристаллов PbInSe_2 .

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Pb}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ для разных x со стороны PbGaS_2 (а) и со стороны PbInSe_2 (б). Температурные зависимости получены на частоте измерительного поля 1 МГц. Видно, что частичное замещение $\text{PbGaS}_2 \rightarrow \text{PbInSe}_2$ приводит к увеличению значений диэлектрической проницаемости и уменьшению

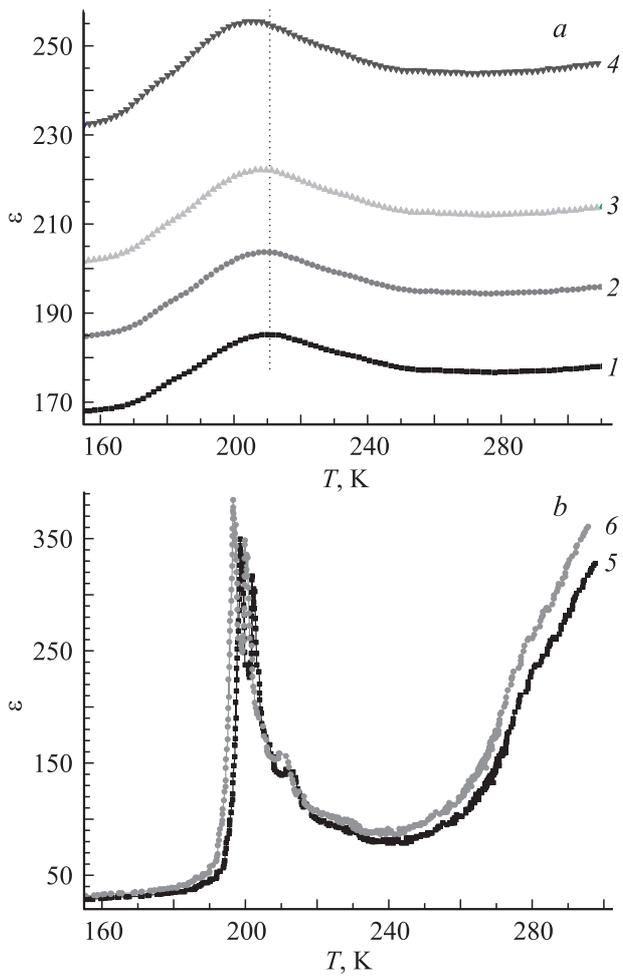


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ со стороны $TlGaS_2$ (a) для $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.7 (4) и со стороны $TlInSe_2$ (b) для $x = 0.9$ (5), 1 (6).

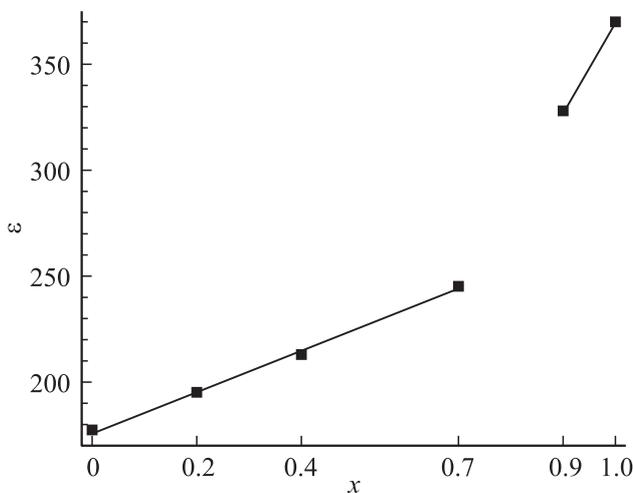


Рис. 3. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ на частоте 1 MHz при температуре 300 K.

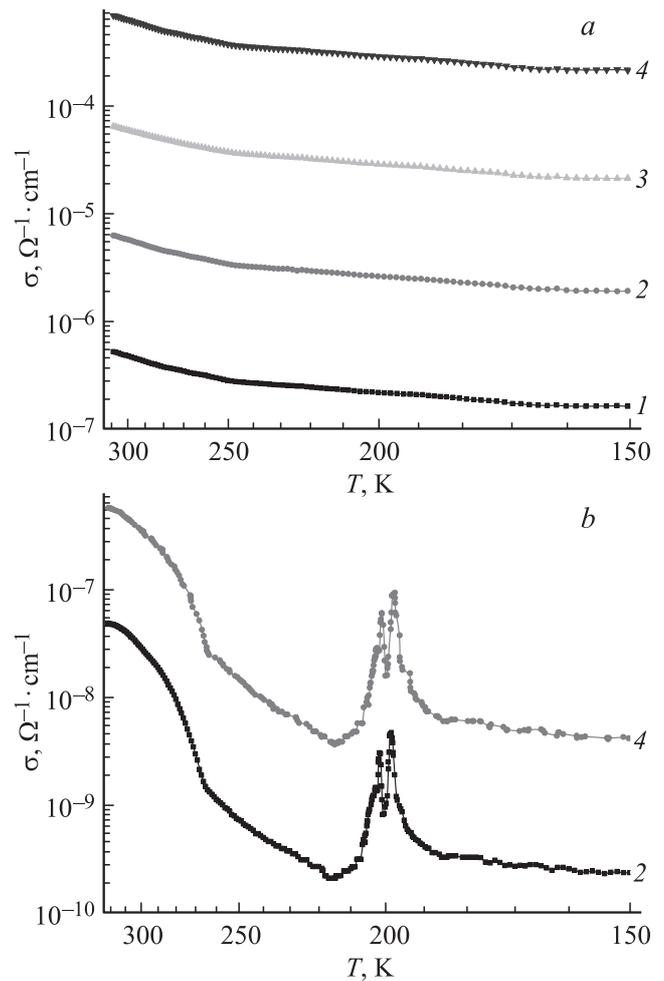


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла $Tl(GaS_2)_{0.3}(InSe_2)_{0.7}$ (a) и $Tl(GaS_2)_{0.1}(InSe_2)_{0.9}$ (b) на частотах 10^3 (1), 10^4 (2), 10^5 (3), 10^6 Hz (4).

температуры фазовых переходов. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$, полученная на частоте измерительного поля 1 MHz при температуре 300 K. Видно, что с увеличением концентрации $InSe_2$ диэлектрическая проницаемость линейно возрастает, причем с разной скоростью для различных кристаллических структур твердых растворов.

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла $Tl(GaS_2)_{0.3}(InSe_2)_{0.7}$ (a) и $Tl(GaS_2)_{0.1}(InSe_2)_{0.9}$ (b), полученные на различных частотах измерительного поля. Из рисунка видно, что значения σ увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено ростом концентрации свободных носителей заряда (проявление полупроводниковых свойств). Участки с разным наклоном на кривых $\sigma = f(T)$ указывают на сложный механизм переноса заряда и наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах. Показано, что наблюдается значитель-

ная дисперсия электропроводности. С ростом частоты значения σ сильно увеличиваются, что обусловлено релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. На кривых $\sigma = f(T)$ также обнаружены аномалии, связанные с фазовыми переходами. Особенно ярко выражены они у твердых растворов на основе TlInSe_2 (см. рис. 4, b).

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельной электропроводности $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$, полученные на частоте измерительного поля 1 МГц. Как видно из рисунка, частичное замещение $\text{TlGaS}_2 \rightarrow \text{TlInSe}_2$ приводит к уменьшению значений проводимости. Также обнаружено уменьшение температур фазовых переходов. На рис. 6 представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности монокристаллов $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ при температуре 300 К на частоте измерительного поля 1 МГц. Видно, что в системе $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ с увеличением концентрации InSe_2 проводимость линейно уменьшается. Изменение электропроводности на три

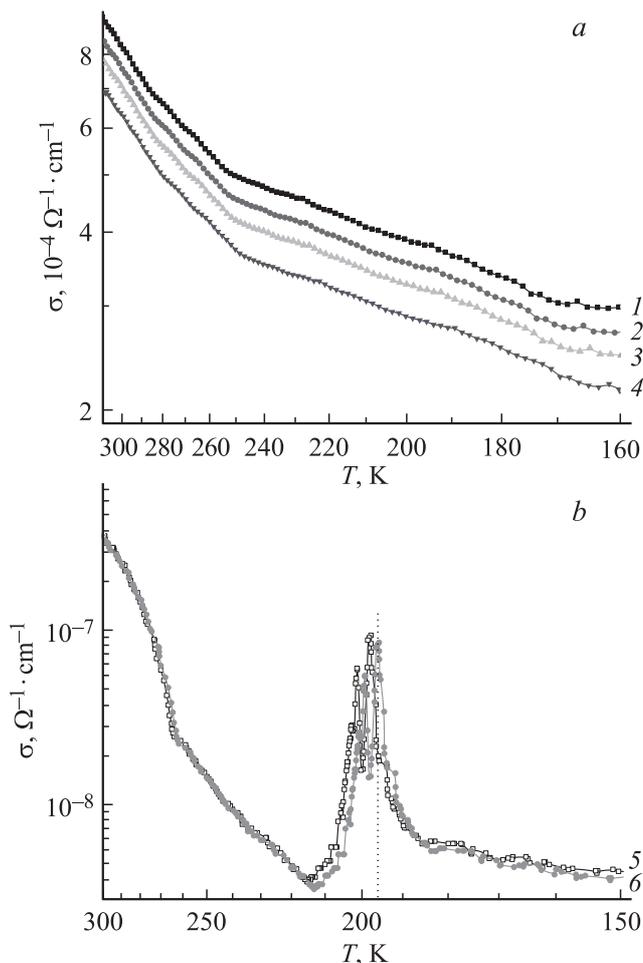


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ со стороны TlGaS_2 (a) для $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.7 (4) и со стороны TlInSe_2 (b) для $x = 0.9$ (5), 1 (6).

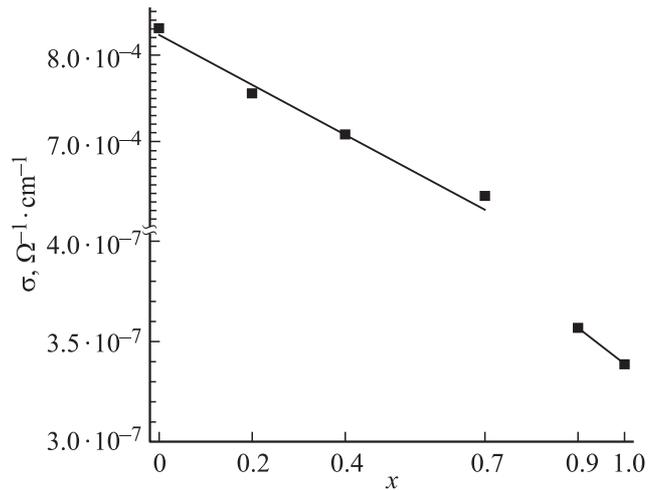


Рис. 6. Концентрационная зависимость удельной электропроводности монокристаллов $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ на частоте 1 МГц при температуре 300 К.

порядка при переходе от одного ряда твердых растворов к другому обусловлена тем, что измерения проводились вдоль различных кристаллографических направлений: [001] для образцов с $x = 0, 0.2, 0.4, 0.7$ и [110] для образцов с $x = 0.9, 1$. Из-за ярко выраженной слоистой структуры для кристаллов этого типа характерна сильная анизотропия физических свойств.

4. Заключение

Установлены закономерности изменения электропроводности и диэлектрической проницаемости системы $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ от состава и температуры. Показано, что с ростом температуры диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость увеличиваются, а с ростом концентрации x изменяются по линейному закону, при этом проводимость уменьшается, а диэлектрическая проницаемость растет.

Подтверждено наличие в системе $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ двух рядов твердых растворов: на основе соединения TlGaS_2 с моноклинной структурой в области $\text{TlGaS}_2 \rightarrow \text{Tl}(\text{GaS}_2)_{0.3}(\text{InSe}_2)_{0.7}$ и на основе соединения TlInSe_2 с тетрагональной структурой в области $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{0.1}(\text{InSe}_2)_{0.9} - \text{TlInSe}_2$.

Показано, что в системе $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ с ростом концентрации InSe_2 фазовые переходы соразмерная–несоразмерная фаза смещаются в область более низких температур.

Список литературы

- [1] О.Б. Плющ, А.У. Шелег. Кристаллография **44**, 5, 873 (1999).
- [2] О.З. Алекперов, А.И. Наджафов. Неорган. материалы **45**, 1, 9 (2009).

- [3] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, Г.Л. Исаенко, Н.Б. Степанищев. ФТТ **51**, 11, 2229 (2009).
- [4] А.У. Шелег, О.Б. Плющ, В.А. Алиев. ФТТ **36**, 1, 226 (1994).
- [5] D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 16, 3699 (1990).
- [6] S. Kashida, Y. Kobayashi. J. Korean Phys. Soc. **32**, S40 (1998).
- [7] A.M. Panich. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 29, 293202 (2008).
- [8] A. Aydinli, R. Ellialtıođlu, K.R. Allakhverdiev, S. Ellialtıođlu, N.M. Gasanly. Solid State Commun. **88**, 5, 387 (1993).
- [9] A. Ateş, B. Gürbulak, M. Yildirim, S. Dođan, S. Duman, T. Yildirim, S. Tüzemen. Turk. J. Phys. **26**, 2, 127 (2002).
- [10] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. ФТТ **53**, 3, 443 (2011).
- [11] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. Кристаллография **61**, 4, 564 (2016).
- [12] С.Г. Абдуллаева, А.М. Абдуллаев, К.К. Мамедов, Н.Г. Мамедов. ФТТ **26**, 2, 618 (1984).