

03

Модифицирование диэлектрических свойств монокристалла CdIn_2S_4 при легировании медью

© С.Н. Мустафаева¹, М.М. Асадов², Д.Т. Гусейнов¹

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Институт химических проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 мая 2013 г.)

В окончательной редакции 14 июня 2013 г.)

Изучение диэлектрических свойств монокристалла CdIn_2S_4 (3 mol.% Cu) в переменных электрических полях частотой $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz позволило установить природу диэлектрических потерь (релаксационные потери, сменяющиеся при высоких частотах потерями сквозного тока). Определено значение инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon' = 123$, а также частоты релаксации $f_r = 2.3 \cdot 10^4$ Hz и времени релаксации $\tau = 43 \mu\text{s}$ в CdIn_2S_4 (Cu). Установлено, что легирование монокристалла CdIn_2S_4 медью (3 mol.%) приводит к существенному увеличению диэлектрической проницаемости (ϵ'), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и ас-проводимости (σ_{ac}). При этом частотная дисперсия ϵ' и $\text{tg } \delta$ возрастает, а дисперсия σ_{ac} уменьшается.

1. Введение

Монокристаллы CdIn_2S_4 , кристаллизующиеся в кубической сингонии типа нормальной шпинели, характеризуются высокой фото- и рентгеночувствительностью [1,2] и являются перспективными материалами для создания на их основе фоторезисторов и рентгенодетекторов. Легирование монокристаллов CdIn_2S_4 металлами позволяет варьировать их физические свойства. Так, в [2] было показано, что легирование кристаллов CdIn_2S_4 медью существенно увеличивает их коэффициенты рентгенопроводимости и полностью снимает инерционность рентгенамперных характеристик. Введение железа в монокристаллы CdIn_2S_4 придавало им магнитные свойства [3]. В нашей предыдущей работе [4] были изучены электрические и диэлектрические свойства монокристаллов CdIn_2S_4 в переменных электрических полях и установлен прыжковый механизм переноса заряда по локализованным состояниям в запрещенной зоне.

Целью настоящей работы является изучение влияния легирования медью на диэлектрические характеристики монокристалла CdIn_2S_4 в переменных электрических полях.

2. Методика эксперимента

Рентгенофазовый анализ (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ni-фильтр) показал, что CdIn_2S_4 кристаллизуется в кубической структуре типа нормальной шпинели ($a = 10.79 \pm 0.01 \text{ \AA}$).

Согласно [5], соединение CdIn_2S_4 образуется в системе Cd–In–S по разрезу In_2S_3 –CdS. Обнаружено, что CdIn_2S_4 имеет область гомогенности и стехиометрический состав плавится конгруэнтно при 1398 K.

В выбранном нами составе CdIn_2S_4 (3 mol.% Cu) концентрация меди находится в области гомогенности T – x -диаграммы CdIn_2S_4 : In_2S_3 –CdS [5]. Поэтому полученные нами кристаллы были однородными. Проведенная оценка растворимости меди в решетке CdIn_2S_4 с учетом известных эффективных ионных радиусов атомов указывает на то, что радиус внедряющегося атома примеси Cu^+ (0.96 \AA) ближе к радиусу Cd^{2+} (0.97 \AA), чем к радиусу In^{3+} (0.81 \AA), т. е. частичное замещение кадмия медью в кристаллах CdIn_2S_4 соответствует условию образования раствора замещения. Поэтому используемое количество примесного элемента Cu ($x = 0.03$) мало влияет на значения параметров решетки.

Из предварительно синтезированных поликристаллов состава CdIn_2S_4 (3 mol.% Cu) методом химических транспортных реакций в замкнутом объеме с использованием иода в качестве носителя были выращены монокристаллы [4].

Образцы из CdIn_2S_4 (Cu) были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Толщина монокристаллических образцов из CdIn_2S_4 (Cu) составляла 300 μm , а площадь обкладок — 0.1 cm^2 .

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов CdIn_2S_4 (Cu) измерялись резонансным методом, описанным в [6], в диапазоне частот переменного электрического поля от 50 kHz до 35 MHz при $T = 300 \text{ K}$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов CdIn_2S_4 (кривая 1) и CdIn_2S_4 (3 mol.% Cu) (кривая 2). Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что после введения меди в

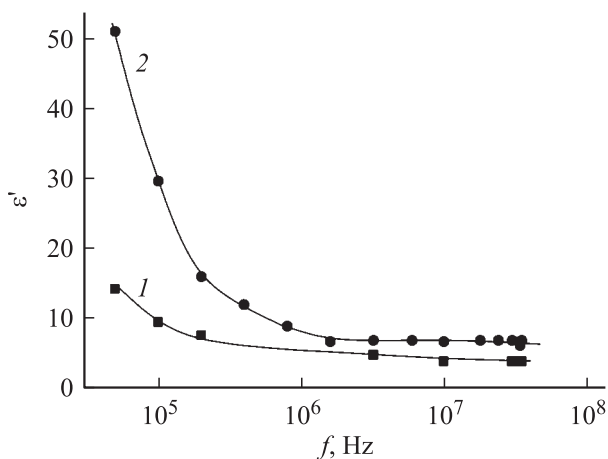


Рис. 1. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости монокристаллов CdIn_2S_4 (1) и $\text{CdIn}_2\text{S}_4(3 \text{ mol.\% Cu})$ (2).

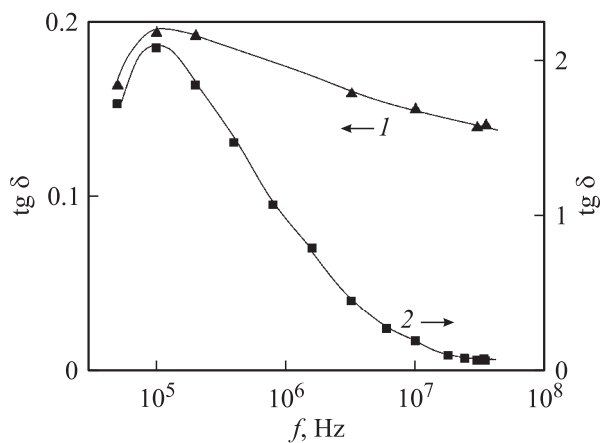


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в нелегированном (1) и легированном медью (3 mol.% Cu) (2) монокристалле CdIn_2S_4 .

кристаллы CdIn_2S_4 их диэлектрическая проницаемость существенно увеличивается, особенно при сравнительно низких частотах. Так, при частоте $5 \cdot 10^4$ Hz значение ϵ' монокристалла $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ в 3.6 раза превышало значение ϵ' в CdIn_2S_4 . Обе кривые $\epsilon'(f)$ на рис. 1 характеризуются монотонным уменьшением ϵ' с увеличением частоты от $5 \cdot 10^4$ до $1.6 \cdot 10^6$ Hz. В частотной области $f = 1.6 \cdot 10^6 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz значения ϵ' как в CdIn_2S_4 , так и в $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ не претерпевали ощутимого изменения, т. е. оставались практически неизменными.

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость легированного медью образца CdIn_2S_4 претерпевает более сильную частотную дисперсию. Если в CdIn_2S_4 значение ϵ' уменьшалось в 3.7 раз при увеличении частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Hz, то в $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ в этой же области частот значение ϵ' уменьшалось в 7.5 раз. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости образцов CdIn_2S_4 и $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ свидетельствует о релаксационной дисперсии [6].

На рис. 2 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в монокристаллах CdIn_2S_4 (кривая 1) и $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ (кривая 2). Как видно из рис. 2, после легирования CdIn_2S_4 медью диэлектрические потери в образце сильно возрастают при сравнительно низких частотах (почти на порядок при $f = 10^5$ Hz). Но по мере увеличения частоты разница в значениях $\text{tg } \delta$ уменьшается, а в частотном диапазоне $(1.8 - 3.5) \cdot 10^7$ Hz значения $\text{tg } \delta$ в $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ гораздо меньше, чем в CdIn_2S_4 . После легирования CdIn_2S_4 медью величина $\text{tg } \delta$ в образце претерпевала существенную дисперсию (кривая 2, на рис. 2). На обеих кривых (рис. 2) зависимость $\text{tg } \delta(f)$ при $f = 10^5$ Hz проходила через максимум. В $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ этот максимум был более четким.

Наличие максимума на кривой $\text{tg } \delta(f)$ при сравнительно низкой частоте свидетельствует о релаксационных потерях [6] в образце $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$, сменяющихся потерями на электропроводность при более высоких частотах.

При релаксационных процессах на частоте $f = f_t$ [7]

$$\text{tg } \delta_{\max} = \frac{\epsilon'_{\text{st}} - \epsilon'_{\text{opt}}}{2\sqrt{\epsilon'_{\text{st}}\epsilon'_{\text{opt}}}}, \quad (1)$$

где ϵ'_{st} и ϵ'_{opt} — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости.

Исходя из экспериментальной зависимости $\epsilon'(f)$ образца $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ (кривая 2, на рис. 1) значение $\epsilon' = 6.78$ при высоких частотах можно считать оптической диэлектрической проницаемостью. Тогда, зная значения $\text{tg } \delta_{\max}$ и ϵ'_{opt} , с помощью соотношения (1) можно рассчитать статическую диэлектрическую проницаемость монокристалла $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$. Для ϵ'_{st} было получено значение 130. Инкремент диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\text{st}} - \epsilon'_{\text{opt}}$) монокристалла $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ составил ~ 123 .

Экспериментально полученное значение $f_t = 10^5$ Hz, при котором $\text{tg } \delta$ проходит через максимум, позволило по соотношению

$$f_t = f_r \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{st}}}{\epsilon'_{\text{opt}}}} \quad (2)$$

определить частоту релаксации f_r , значение которой составило $2.3 \cdot 10^4$ Hz. При этом время релаксации в монокристалле $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ составило $\tau = 43 \mu\text{s}$.

Нами изучена также проводимость монокристалла $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ на переменном токе (σ_{ac}). На рис. 3 показана частотная зависимость ас-проводимости монокристалла $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ (кривая 2) и для сравнения приведена кривая для нелегированного монокристалла CdIn_2S_4 [4] (кривая 1). Как видно из рис. 3, легированный медью монокристалл CdIn_2S_4 характеризовался более высокой проводимостью по сравнению с CdIn_2S_4 . Так, при $5 \cdot 10^4$ Hz значение σ_{ac} для $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ почти в 40 раз превышало σ_{ac} в CdIn_2S_4 . При высоких частотах значения σ_{ac} CdIn_2S_4 и $\text{CdIn}_2\text{S}_4(\text{Cu})$ мало отличались друг от друга, и при $f = 35$ MHz кривые 1 и 2 на рис. 3 пересекались.

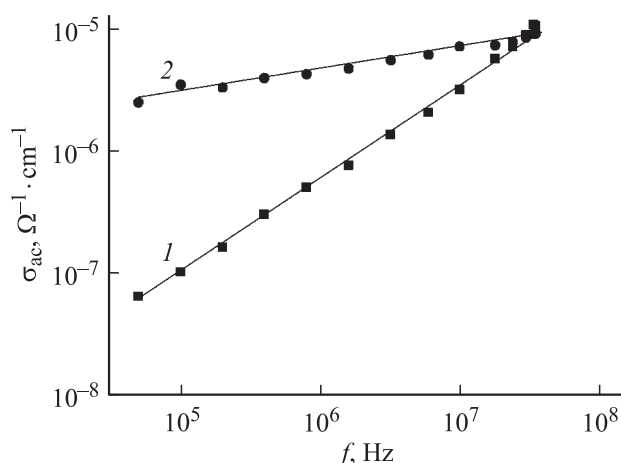


Рис. 3. Частотные зависимости ас-проводимости монокристаллов $CdIn_2S_4$ (1) и $CdIn_2S_4(3 \text{ mol.\% Cu})$ (2) при $T = 300 \text{ K}$.

Как было показано в [4], частотная зависимость ас-проводимости монокристалла $CdIn_2S_4$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. В отличие от $CdIn_2S_4$ в $CdIn_2S_4(Cu)$ ас-проводимость изменялась с частотой по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.2}$ в частотной области $5 \cdot 10^4 - 1.8 \cdot 10^7 \text{ Hz}$. При $f > 1.8 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ частотная дисперсия σ_{ac} проявляла тенденцию к увеличению. Экспериментальные возможности не позволили нам провести измерения σ_{ac} на более высоких частотах ($f > 35 \text{ MHz}$) для того, чтобы достичь прыжковой частоты в монокристалле $CdIn_2S_4(Cu)$.

4. Заключение

Таким образом, установлено, что легирование медью монокристалла $CdIn_2S_4$ оказывает существенное влияние на диэлектрические характеристики и проводимость, измеренные в радиочастотном диапазоне. Установлена релаксационная природа диэлектрических потерь в монокристалле $CdIn_2S_4(Cu)$ и определены частота и время релаксации.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. Перспективные материалы *1*, 45 (2010).
- [2] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. ЖТФ **81**, *1*, 144 (2011).
- [3] G. Attolini, C. Frigeri, V. Sagredo, M. Solzi, G. Delgado. Res. Technol. **46**, *8*, 761 (2011).
- [4] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. Неорганические материалы **47**, *8*, 936 (2011).
- [5] V.R. Kozar, A. Fedorchuk, L.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. J. Alloys Comp. **480**, 360 (2009).
- [6] С.Н. Мустафаева. Журнал радиоэлектроники *5*, 11 (2008).
- [7] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 368 с.