

05.2

ПСЕВДОИНДУКТИВНЫЙ И АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР
РЕЛАКСАЦИИ ТОКА В ВЕЩЕСТВАХ
СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮВ.П. Новиков, В.А. Алиев,
А.Т. Матвеев

При протекании электрического тока через ионные проводники наблюдается длительная релаксация тока, связанная с перезарядкой двойных электрических слоев на границе электрод – ионный проводник. В этом случае образец можно представить эквивалентной цепью переменного тока, составленной из сопротивлений и емкостей. Например, твердый электролит с блокирующими ионный ток электродами удовлетворительно описывается RC цепочкой [1]. Более сложный характер релаксационных процессов можно ожидать в непроводящих полупроводниках, а также в веществах, склонных к фазовым переходам, индуцированным изменением состава, поскольку ионные, электронные и решеточные процессы в этих соединениях взаимосвязаны. В настоящей работе обнаружена проводимость по ионам Tl^+ слоистого полупроводника $TlInSe_2$ и необычные „псевдоиндуктивные“, ступенчатые и автоколебательные релаксационные процессы в нем.

Полупроводниковое соединение $TlInSe_2$ кристаллизуется в объемноцентрированной тетрагональной решетке с периодами $a = 8,075 \text{ \AA}$, $c = 7,105 \text{ \AA}$ ($Z = 4$), пространственной группой симметрии $14/mcm$, шириной запрещенной зоны $E = 1,25 \text{ эВ}$ [2]. Это соединение характеризуется низкой плотностью упаковки атомов и наличием сквозных каналов в структуре, что благоприятствует подвижности ионов Tl^+ . Для электрофизических измерений

использовались монокристаллы ρ типа, выращенные методом Бриджмена-Стонбаргера. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды, грани которых совпадали с кристаллографическими плоскостями 001 , 110 , $1\bar{1}0$.

Доля ионной проводимости кристалла была оценена методом ЭДС при исследовании гальванических ячеек вида



значения ионных чисел переноса определены по формуле $t_i = \frac{E_T}{E_M}$

[1], где E_T — значение ЭДС элемента, вычисленное по формуле Нернста в предположении чисто ионной проводимости; E_M — измеренное значение. ЭДС элементов, в которых электроды нанесены на плоскость 001 , не превышает 10^{-4} от теоретической величины, что свидетельствует о практически электронной проводимости кристалла в этом направлении. В элементах с электродами, нанесенными на плоскости 110 или $1\bar{1}0$, величина ЭДС составляет значительную долю от теоретической величины — 50–70%. Таким образом, проводимость кристаллов $TlJnSe_2$ в направлении, перпендикулярном c , — смешанная с преобладанием ионной. Такой характер анизотропии проводимости согласуется с кристаллическим строением $TlJnSe_2$, а именно: направление, в котором наблюдается ионная проводимость, совпадает с направлением каналов в структуре этого соединения.

Исследование электропроводности $TlJnSe_2$ на низких частотах (контакты $Jn - Ga$) и постоянном токе выявило существенные отличия его электрических свойств вдоль оси c и в перпендикулярном направлении. При исследовании вдоль оси c значение тока устанавливается мгновенно, а циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ) являются линейными и не проявляют гистерезиса. Это свидетельствует о чисто электронной проводимости $TlJnSe_2$ в направлении c , что согласуется с результатами исследования методом ЭДС.

В направлении, перпендикулярном оси c , наблюдается длительная релаксация тока при постоянном напряжении. Характер релаксационных процессов в $TlJnSe_2$ принципиально отличается от обычно наблюдаемого в ионных проводниках, а именно: зависимость $J(t)$ при постоянном напряжении представляет собой на падающую, а возрастающую функцию (рис. 1, график 1). Экспериментальная зависимость $J(t)$ аппроксимировалась нами функцией переходного процесса последовательной RL цепи: $J(\tau) = J_0(1 - e^{-\tau/\tau_0})$; $\tau_0 = R/L$. Времена релаксации τ_0 и L находились из тангенса наклона функций $J(\tau)$, построенных в координатах $\ln \frac{dJ}{d\tau} \div \tau$. Графики зависимостей $J(\tau)$, построенные в этих координатах, представляют собой ломаные линии (вставка „а“), что соответствует процессу с двумя временами релаксации 30 и 90 с. Эффективное значение „индуктивности“, оцененное из величин τ_0 , составляет $\sim 10^2$ Гн. Добавка таллия в материал контакта приводит к появлению начального скачка тока на кривой релаксации (рис. 1, график 2). При

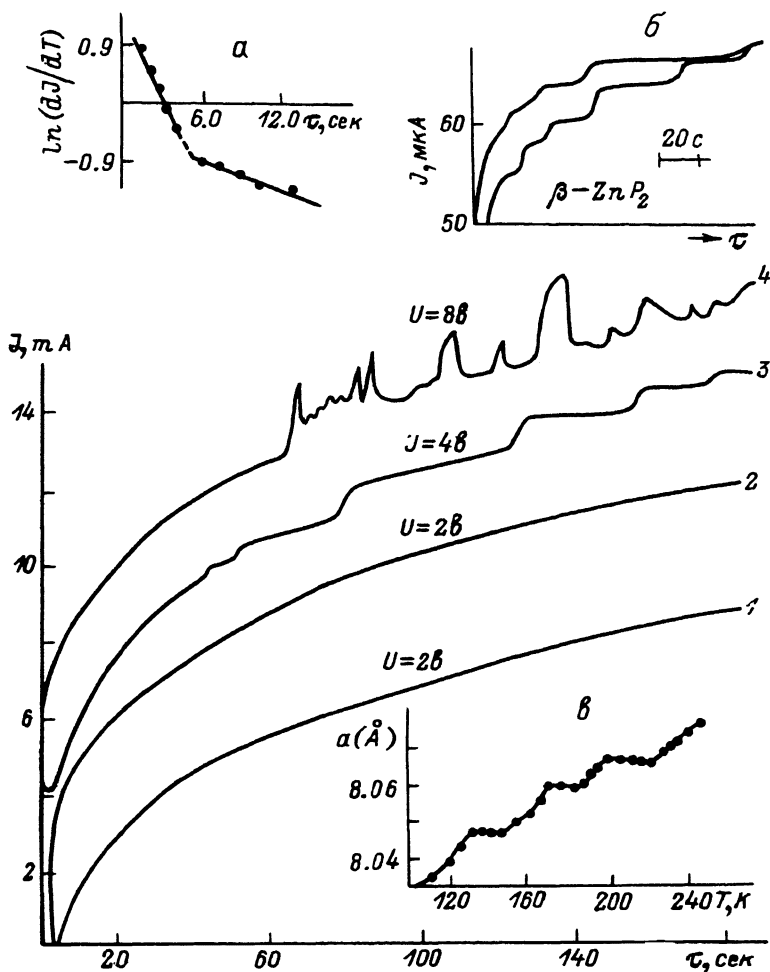


Рис. 1. Релаксационные кривые тока в $TlInSe_2$ (110) при фиксированных значениях напряжения: график 1 - $In-Ga$ контакт, графики 2, 3, 4 - $In-Ga-Tl$ контакт. Вставки: а - зависимость $\ln \frac{dJ}{dt}(\tau)$ для графика 1, б - релаксационные кривые тока в $\beta-InP_2$ (110), в - температурная зависимость параметра решетки $TlInSe_2$.

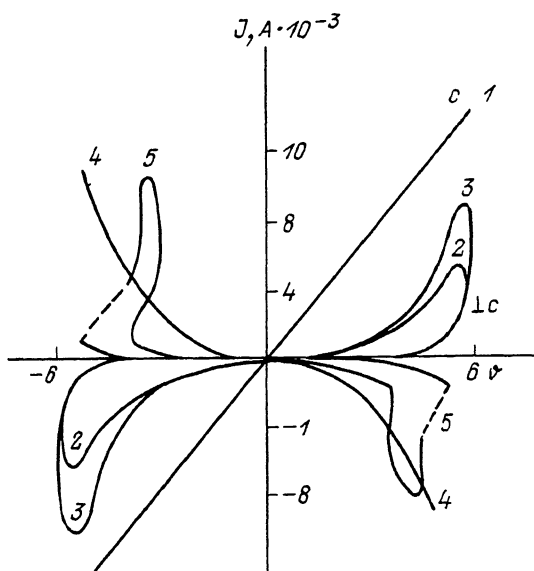


Рис. 2. Циклические ВАХ, снятые при разных частотах и температурах: 1 - вдоль оси c , 2-5 - вдоль направления 110 ; 1, 2, 3, 5 - комнатная температура, 4- 180 К; 5 - ВАХ образца с эффектом переключения. Примечание: кривые 4 и 5 для компактности рисунка отражены относительно оси c .

повышении напряжения на контактах до 3-5 В на релаксационных кривых появляются ступени тока (рис. 1, график 3), а при напряжениях 4-8 В на зависимостях $J(\tau)$ наблюдаются колебания тока, имеющие на отдельных участках кривой регулярный, на других хаотический характер (рис. 1, график 4). Циклические ВАХ в диапазоне 10^{-3} - 10^3 Гц имеют гистерезис, причем ток при циклировании отстает по фазе от напряжения, т.е. петля имеет индуктивный характер. На некоторых образцах при циклировании наблюдается эффект переключения (рис. 2). При понижении температуры релаксационные процессы становятся менее выраженными, и сужается петля гистерезиса ВАХ. Температура, при которой исчезает релаксация тока и петля гистерезиса ВАХ (150-200 К), совпадает с температурой исчезновения ионного вклада в проводимость по данным ЭДС, что указывает на взаимосвязь этих явлений.

Известно несколько примеров, когда для описания электрических свойств ионного проводника в эквивалентную схему требуется включить индуктивность или отрицательную емкость [3-5]. Однако в известных нам из литературы примерах величина псевдоиндуктивности не превышает 10 мкГн и проявляется в узком частотном диапазоне.

Псевдоиндуктивный характер низкочастотного импеданса и релаксации тока в исследуемых кристаллах, вероятно, связан с тем, что

перераспределение таллия вдоль образца в результате его электропереноса приводит к появлению электронных дефектов с мелкозалегающими уровнями – междуузельных атомов вблизи катода и вакансий вблизи анода. Рост нестехиометричности приэлектродных областей образца при протекании тока приводит к росту его электронной проводимости. Таким образом, таллий является подвижным донором, а его вакансии – подвижным акцептором электронов.

Возникновение ступеней на релаксационных кривых можно объяснить, предположив, что инжектируемый из электродов таллий упорядочивается, и при этом образуются сверхструктурные фазы, которые зарождаются на катодной границе и движутся в виде фронта к анодной границе. Отметим, что возможность упорядочения дефектов в исследованном соединении проявляется в большом количестве фазовых переходов, обнаруженных нами рентгенографическим методом (вставка „в” на рис. 1). Скачки тока можно связать с зарождением этих фронтов на катоде или достижением ими анодной границы. Это явление аналогично возникновению ступеней напряжения на поляризационных кривых при электроинтеркаляции в слоистых кристаллах [6]. Автоколебательный режим релаксации, очевидно, связан с сильной нелинейностью электрохимических процессов при больших пересыщениях дефектами приэлектродных областей.

Можно предположить, что отмеченные явления имеют достаточно общий характер. Например, аналогичные релаксационные кривые наблюдались нами в β - ZnP_2 (вставка „в” на рис. 1), который, так же как и $TlInSe_2$, является ионпроводящим полупроводником с подобным типом анизотропии проводимости и имеет ряд последовательных фазовых переходов [7].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [2] Abdullaev A.G., Aliev V.K. // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. N 10. P. 1361-1366.
- [3] Macdonald J.R., Hooper A., Lehnen A.P. // Solid State Ionics. 1982. V. 6. N 1. P. 65-77.
- [4] Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шогина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381-384.
- [5] Sonscher A.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1986. V. 82. N 1. P. 75-81.
- [6] Tarascon S.M., Hull G.W. // Solid State Ionics. 1986. V. 22. N 1. P. 85-96.
- [7] Шелег А.У., Зарецкий В.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3174-3176.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР,
Минск

Поступило в Редакцию
19 января 1989 г.