

## Перенос заряда в $\text{TlFeS}_2$ и $\text{TlFeSe}_2$

© С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы

Институт физики Академии наук Азербайджана,  
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 13 марта 2000 г.)

В образцах  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  изучены температурные зависимости проводимости и коэффициента термоэдс в области температур 85–400 К. Установлено наличие прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Определены плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N_F = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  для  $\text{TlFeS}_2$  и  $3.3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  для  $\text{TlFeSe}_2$ ; среднее расстояние прыжков  $R = 109 \text{ \AA}$  для  $\text{TlFeS}_2$  и  $104 \text{ \AA}$  для  $\text{TlFeSe}_2$ . В области температур  $T < 200 \text{ K}$  для  $\text{TlFeS}_2$  и  $< 250 \text{ K}$  для  $\text{TlFeSe}_2$  установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости.

Тройные соединения  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  принадлежат к классу полупроводников, обладающих магнитными свойствами. В литературе имеются лишь сведения о кристаллохимических характеристиках указанных кристаллов [1,2], а их физические свойства практически не изучены, только в [3] были представлены результаты электрических и магнитных измерений монокристаллов  $\text{TlFeSe}_2$ . Из температурного хода проводимости кристаллов  $\text{TlFeSe}_2$  в диапазоне температур 290–670 К была определена энергия активации собственной проводимости, которая составила 0.68 eV. Были проведены также измерения магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{TlFeSe}_2$  в интервале температур 4.2–295 К, из которых следовало, что  $\text{TlFeSe}_2$  является квазиодномерным антиферромагнетиком [3].

В настоящей работе поставлена цель исследовать температурный ход проводимости  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  (в интервале 85–400 К), установить механизм проводимости, а также изучить термоэлектрические свойства указанных соединений.

Режимы синтеза соединения  $\text{TlFeSe}_2$  и выращивания его монокристаллов подробно описаны в [3]. Соединение  $\text{TlFeS}_2$  синтезировано нами сплавлением особо чистых компонентов (Tl, Fe, S), взятых в стехиометрическом соотношении в откачанных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах. В процессе синтеза, начиная с 400–450°C, наблюдалась бурная реакция компонентов. Вращающаяся вокруг оси ампула с веществом постепенно (в течение 7–8 часов) вводилась в более горячую зону печи со скоростью 1.5–3.0 см/ч и после выдержки при температуре 750°C около 1–2 часов медленно (за 5–6 часов) охлаждалась до комнатной температуры. Синтезированное таким образом соединение  $\text{TlFeS}_2$  оказалось однофазным и достаточно мягким, имело черный цвет и согласно результатам дифференциального термического анализа плавилось при 720°C.

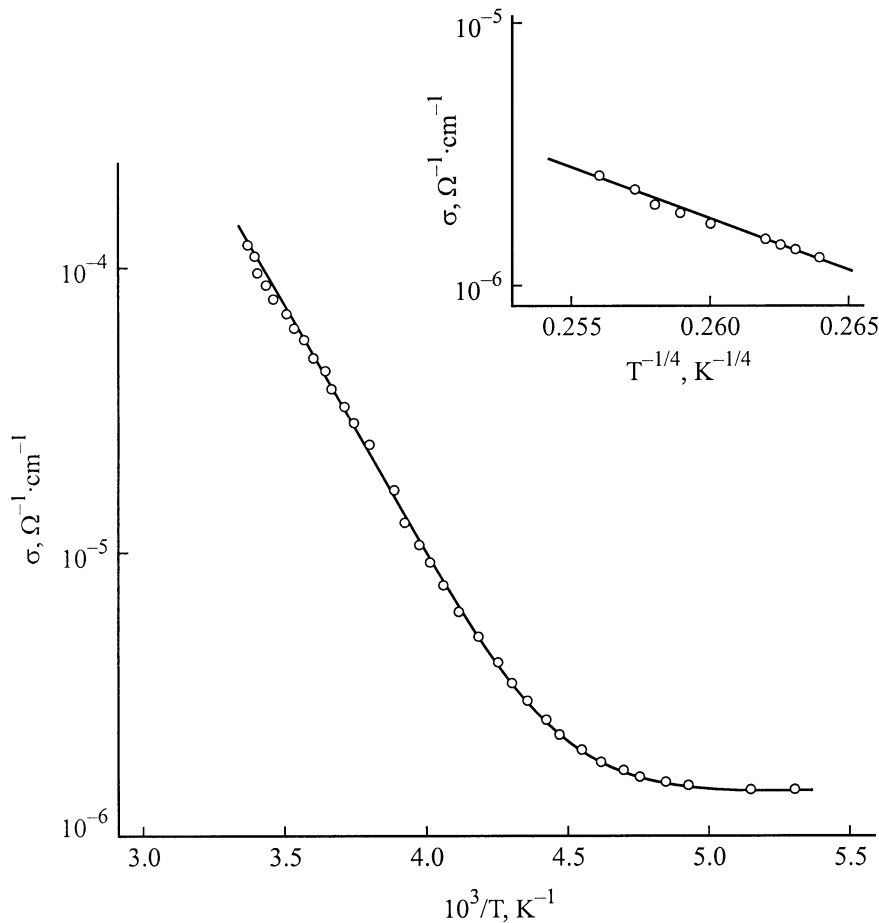
Монокристаллы соединения  $\text{TlFeS}_2$  выращены видоизмененным методом Бриджмена–Стокбаргера. Полученные слитки  $\text{TlFeS}_2$ , как и  $\text{TlFeSe}_2$ , были составлены из ориентированных вдоль ампулы длинных тончайших

волокон, образующих монокристалл данного соединения. Массивные монокристаллы легко расчленились на монокристаллические волоски. Кристаллы  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  были мягкими и пластичными — ярковыраженными представителями цепочечных одномерных кристаллов.

Проведенные структурные исследования показали, что полученные кристаллы  $\text{TlFeS}_2$  имеют цепочечную структуру со следующими параметрами кристаллической решетки:  $a = 11.643$ ,  $b = 5.306$ ,  $c = 6.802 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 116.75^\circ$ , пространственная группа  $c2/m$ .  $\text{TlFeSe}_2$ , как было показано в [3], кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12.02$ ,  $b = 5.50$ ,  $c = 7.13 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 118.52^\circ$ .

Образцы для электрических измерений получали пресовкой кристаллических волокон  $\text{TlFeSe}_2$  и  $\text{TlFeS}_2$  так, что они приобретали форму параллелепипеда размерами  $12.5 \times 5.0 \times 1.3 \text{ mm}$ . Спрессованные образцы затем отжигали при температуре 450 К. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди. Электрическая проводимость ( $\sigma$ ) и коэффициенты термоэдс ( $\alpha$ ) полученных образцов  $\text{TlFeSe}_2$  и  $\text{TlFeS}_2$  измерены четырехзондовым методом с точностью до 1% в температурном диапазоне 85–400 К.

Далее приведены результаты изучения процессов переноса заряда в  $\text{TlFeS}_2$  в постоянном электрическом поле при температурах 189–298 К. На рис. 1 показана типичная температурная зависимость проводимости для образцов  $\text{TlFeS}_2$ . Высокотемпературная ветвь приведенной зависимости носила экспоненциальный характер и имела наклон 0.33 eV в области температур 235–298 К. После экспоненциального спада проводимость характеризовалась монотонно убывающей энергией активации с уменьшением температуры. Этот факт свидетельствует в пользу того, что при температурах  $T < 235 \text{ K}$  перенос заряда в образцах  $\text{TlFeS}_2$  осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий ( $\Delta E$ ) вблизи уровня Ферми [4]. Такого типа проводимость



**Рис. 1.** Температурная зависимость проводимости образца  $TiFeS_2$  в координатах Аррениуса и Мотта (вставка в правом верхнем углу).

описывается формулой [4]

$$\sigma \sim \exp \left[ -(T_0/T)^{1/4} \right], \quad (1)$$

где

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}; \quad (2)$$

$k$  — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми;  $a$  — радиус локализации.

Экспериментальные данные по электропроводности  $\sigma$  для образца  $TiFeS_2$  при  $T < 235$  К, перестроенные в координатах Мотта ( $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$ ), приведены на вставке к рис. 1. В указанных координатах экспериментальные точки спрямлялись; наклон полученной зависимости составлял:  $T_0 = 4 \cdot 10^7$  К. Зная  $T_0$ , по формуле (2) оценили плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $N_F = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . При этом для радиуса локализации взято значение  $a = 14 \text{ \AA}$  (по аналогии с бинарными сульфидами элементов III группы [5]). Полученное для  $N_F$  достаточно высокое значение свидетельствует о том, что исследуемые образцы  $TiFeS_2$  по своей энергетической структуре близки к аморфным полупроводникам. Для аморфного состояния характерно

наличие сильно деформированных и даже разорванных химических связей, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Роль этих дефектов особенно высока для кристаллов со слоистой или цепочечной структурой. Существованием таких дефектов и объясняется, в частности, высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вносила свой вклад в увеличение степени разупорядочения, приводящей в свою очередь к значительной концентрации локализованных электронных состояний, и проведенная нами при изготовлении образца прессовка кристаллических волокон. Иными словами, полученные нами для электрических измерений образцы  $TiFeS_2(\text{Se}_2)$  представляли собой беспорядочное сочленение областей ближнего порядка. Наличие дефектных центров высокой концентрации обуславливает заметную проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне даже и при сравнительно высоких температурах.

По формуле

$$R = \frac{3}{8} a \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (3)$$

определяли расстояния прыжков в  $TiFeS_2$  при различных температурах. Так, при  $T = 230$  К  $R = 107 \text{ \AA}$ , а при  $T = 203$  К  $R = 111 \text{ \AA}$ . Среднее расстояние прыжков

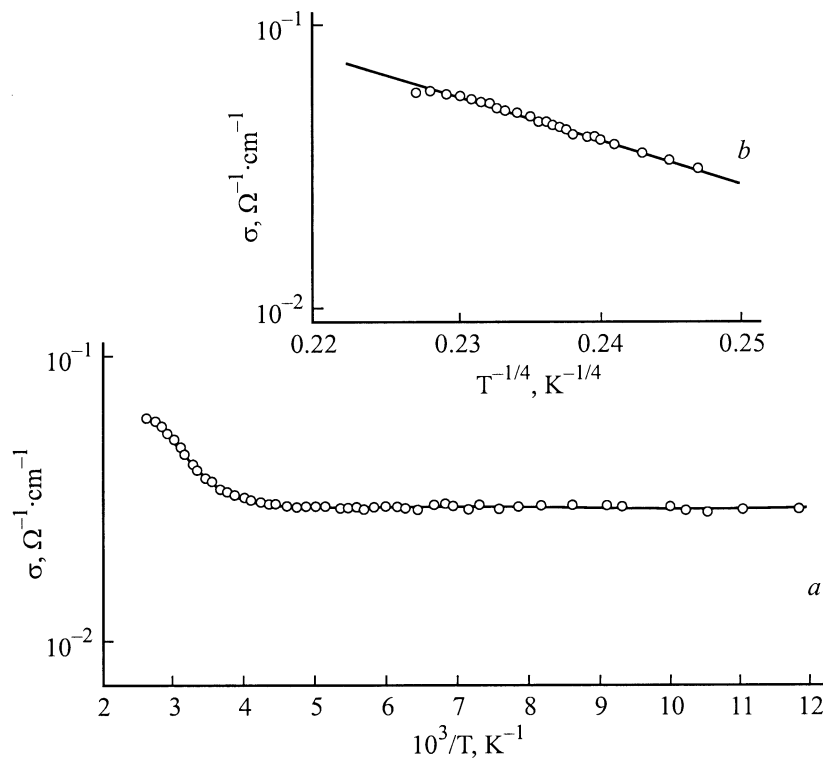


Рис. 2. Зависимость  $\sigma$  от  $10^3/T$  (a) и  $T^{-1/4}$  (b) для  $\text{TlFeSe}_2$ .

в указанном интервале температур составляло  $109 \text{ \AA}$ , а отношение  $R/a$  было равно 8, т.е. среднее расстояние прыжка существенно превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

В рассмотренной выше области температур 200–235 К при прыжках носителей заряда с одного локализованного центра на другой поглощаются фононы. Наличие энергии активации, монотонно уменьшающейся с понижением температуры, связано с разбросом локализованных уровней по энергиям. С понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетические более близкие центры, что и является причиной убывания энергии активации прыжка и увеличения расстояния прыжков по мере уменьшения температуры. И, наконец, наступает момент, когда проводимость перестает зависеть от температуры; в этом случае прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов [6]. Из полученных нами экспериментальных результатов следует, что при  $T < 200 \text{ К}$  проводимость образцов  $\text{TlFeS}_2$  не зависит от температуры.

Не зависящая от температуры проводимость может быть обусловлена и туннельным переходом носителей заряда в сильном электрическом поле из локализованных состояний в разрешенную зону. В нашем случае экспериментальные данные (относительно слабые электрические поля  $F < 10^2 \text{ В/см}$ , удаленность от поля пробоя) позволяют утверждать, что безактивационная проводимость в образцах  $\text{TlFeS}_2$  при  $T < 200 \text{ К}$  осу-

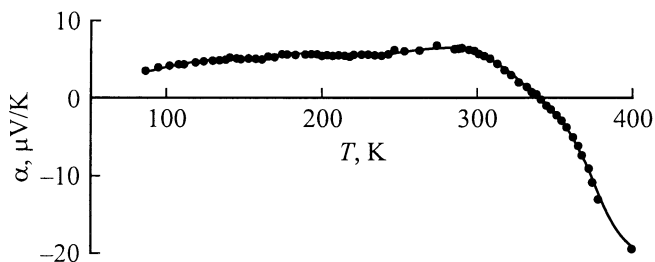
ществляется локализованными носителями заряда, т.е. является по существу прыжковой проводимостью, когда прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов.

Аналогичные закономерности были экспериментально обнаружены и в образцах  $\text{TlFeSe}_2$ . В отличие от сульфида образцы из селенида таллия-железа были низкоомными. Так, их удельное сопротивление при  $T = 298 \text{ К}$  составляло  $25 \text{ \Omega} \cdot \text{см}$ , в то время как для  $\text{TlFeS}_2$  при этой же температуре  $\rho = 8 \cdot 10^3 \text{ \Omega} \cdot \text{см}$ . Кривая  $\lg \sigma$  от  $10^3/T$  (рис. 2, a) для образца  $\text{TlFeSe}_2$  не имела постоянной энергии активации, а монотонно уменьшалась с понижением температуры (примерное значение энергии активации составляло  $\sim 0.05 \text{ eV}$ ). Однако в координатах  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$  (рис. 2, b) эти экспериментальные точки хорошо укладываются на одну прямую, наклон которой составлял  $T_0 = 1.4 \cdot 10^6 \text{ К}$ . Плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в образцах  $\text{TlFeSe}_2$  составляла  $N_F = 3.3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ см}^{-3}$  (для радиуса локализации взято значение  $a = 34 \text{ \AA}$  по аналогии с селенидом галлия [7]). Среднее расстояние прыжков в  $\text{TlFeSe}_2$  составляло  $104 \text{ \AA}$ .

По формуле [4]

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (4)$$

оценили разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми:  $\Delta E = 0.13 \text{ eV}$  в образцах  $\text{TlFeSe}_2$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента термоэдса в образце  $TiFeSe_2$ .

В диапазоне температур 85–250 К проводимость практически не зависела от температуры. Наблюдаемая в  $TiFeSe_2$  температурно-независимая проводимость (как и в  $TiFeS_2$ ) есть не что иное, как безактивационная прыжковая проводимость.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по изучению процессов переноса зарядов в образцах  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  в широкой области температур позволяют утверждать, что в этих объектах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая при дальнейшем уменьшении температуры становится безактивационной.

На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента термоэдса образца  $TiFeSe_2$ . С ростом температуры коэффициент термоэдса слабо возрастал, достигая своего максимального значения при  $T = 290$  К, а затем спадал до нуля при  $T = 340$  К, после чего имела место инверсия знака  $\alpha$ . При  $T = 400$  К  $\alpha = -20$   $\mu V/K$ .

## Список литературы

- [1] A. Kutoglu. *Naturwissenschaften* **B61**, 3, 125 (1974).
- [2] K. Klepp, H. Boller. *Monatsh. Chem.* **B110**, 5, 1045 (1979).
- [3] Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков. *Неорган. материалы.* **35**, 2, 157 (1999).
- [4] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Мир, М. (1974). 472 с.
- [5] V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Piccolo, L. Vasanelli. *Nuovo Cimento* **38**, 2, 327 (1977).
- [6] Б.И. Шкловский. *ФТП* **6**, 12, 2335 (1972).
- [7] С.Н. Мустафаева. *Неорган. материалы* **30**, 5, 619 (1994).