

03,04

Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и проводимости кристаллов Tl_6SI_4

© С.Н. Мустафаева¹, Д.М. Бабанлы², М.М. Асадов², Д.Б. Тагиев²¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан² Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com, mirasadov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2015 г.)

Экспериментальные результаты изучения частотных зависимостей диэлектрических характеристик и проводимости полученных кристаллов Tl_6SI_4 позволили установить природу диэлектрических потерь и прыжковый механизм переноса заряда, оценить параметры локализованных состояний в запрещенной зоне, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее время и длину прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе.

1. Введение

Халькогалогениды p -элементов относятся к перспективным функциональным материалам электронной техники [1–3]. В частности, соединения $Tl_6S(Se)I_4$ могут быть использованы для детектирования излучения рентгеновского и γ -диапазонов [4]. Соединение Tl_6SI_4 обнаружено при исследовании фазовых равновесий в системе $TlI-Tl_2S$. Tl_6SI_4 кристаллизуется в тетрагональной сингонии типа Tl_6HgBr_4 (пр.гр. $P4/mnc$): $a = 9.176 \text{ \AA}$, $c = 9.608 \text{ \AA}$, $Z = 2$; оно плавится конгруэнтно при 715 К [5] (согласно [6], при 710 К). В работе [7] исследованы фазовые равновесия в системе $TlI-TlI-S$. Построены ряд политермических сечений, изотермическое сечение при 300 К и проекция поверхности ликвидуса. Показано, что область гомогенности на основе Tl_6SI_4 не превышает 1 mol.%. Из данных измерений ЭДС сплавов системы $TlI-TlI-S$ были вычислены стандартные энергии Гиббса, энтальпия образования и энтропия образования соединения Tl_6SI_4 : $-\Delta G_{298}^0 = 601.7 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$; $-\Delta H_{298}^0 = 595.1 \pm 4.0 \text{ kJ/mol}$; $S_{298}^0 = 672 \pm 10 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Сведения о синтезе, выращивании монокристаллов и характере диссоциации при плавлении тригалогенидов таллия состава Tl_6SX_4 (X — галоген), а также их некоторые физико-химические свойства приведены в работах [8,9].

Целью настоящей работы является изучение диэлектрических свойств полученных нами кристаллов Tl_6SI_4 , установление механизма переноса заряда, природы диэлектрических потерь и определение параметров локализованных в запрещенной зоне состояний.

2. Эксперимент

Соединение Tl_6SI_4 синтезировалось сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов (Tl , S и I) высокой степени чистоты в вакуумирован-

ной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле при 750 К с последующим термическим отжигом при 650 К в течение 100 h. Завершенность синтеза и гомогенность полученного слитка Tl_6SI_4 , а также его индивидуальность контролировались методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Рентгенографическое исследование полученных кристаллов Tl_6SI_4 было проведено на автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме $0.5 < 2\theta < 80^\circ$ ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при 40 kV и 40 mA. Полученные рентгенодифракционные данные обработаны и уточнены по программам EVA и TOPAZ. Угловое разрешение записи составляло 0.1° . Погрешности определения углов отражений не превышали $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$. Типичная дифрактограмма порошкового образца Tl_6SI_4 при комнатной температуре приведена на рис. 1.

Установлено, что температура конгруэнтного плавления соединения Tl_6SI_4 составляет $715 \pm 3 \text{ K}$, а элементарные параметры кристаллической решетки $a = 9.182 \text{ \AA}$, $c = 9.606 \text{ \AA}$, $Z = 2$, что близко к данным [5].

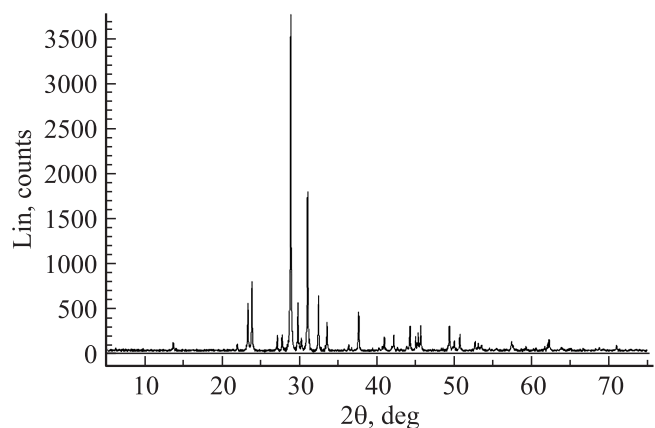


Рис. 1. Дифрактограмма порошкового образца Tl_6SI_4 при комнатной температуре.

Образцы из отшлифованных кристаллов Tl_6SI_4 для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве обкладок была использована серебряная паста. Толщина образцов из Tl_6SI_4 составляла 0.1 см, а площадь обкладок — 0.1 cm^2 . Диэлектрические коэффициенты кристаллов Tl_6SI_4 измерены резонансным методом с помощью измерителя добротности ВМ-560 [10,11]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$ Hz. В процессе электрических измерений образцы помещались в экранированную камеру. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Амплитуда приложенного к образцам переменного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Точность определения резонансных значений емкости и добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) измерительного контура ограничена ошибками, связанными со степенью разрешения отсчетов по приборам. Градуировка конденсатора имела точность ± 0.1 pF. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ и 7% для $\text{tg } \delta$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) образца Tl_6SI_4 (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из рис. 2, обе составляющие претерпевают частотную дисперсию, носящую релаксационный характер. По мере увеличения частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Hz значение ϵ' уменьшалось в 1.5 раза, а значение ϵ'' — более существенно (в 18 раз). Следует отметить, что при частотах переменного электрического поля $f \geq 10^7$ Hz значения как ϵ' ,

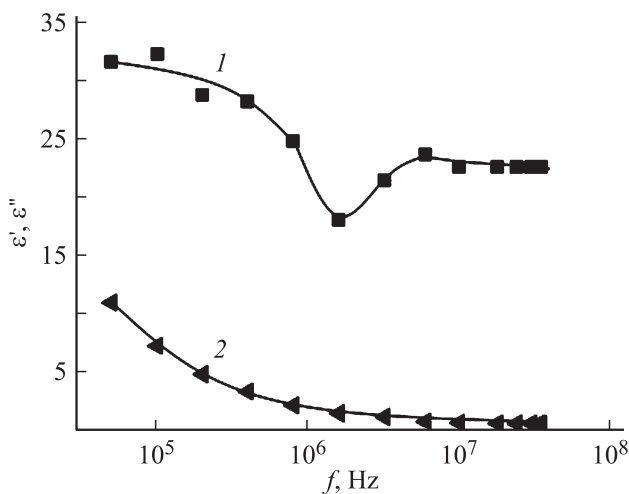


Рис. 2. Частотная дисперсия действительной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости кристалла Tl_6SI_4 .

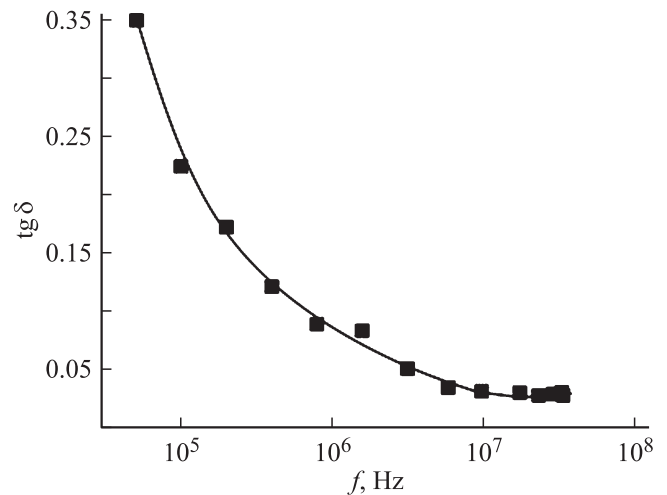


Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в Tl_6SI_4 .

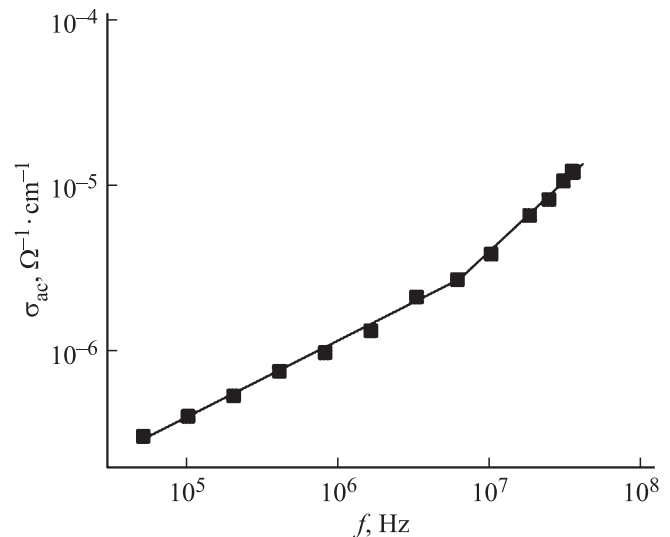


Рис. 4. Частотно-зависимая ac -проводимость кристалла Tl_6SI_4 при $T = 300$ К.

так и ϵ'' не изменялись с дальнейшим увеличением частоты.

На рис. 3 показана экспериментальная частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в Tl_6SI_4 . Гиперболический спад $\text{tg } \delta$ с увеличением частоты свидетельствует о потерях сквозной проводимости в исследованном нами кристалле.

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой проводимости (ac -проводимость) Tl_6SI_4 при 300 К. Как видно из рис. 4, ac -проводимость Tl_6SI_4 с ростом частоты увеличивалась от $3 \cdot 10^{-7}$ до $1.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Следует отметить, что проводимость исследуемого образца на постоянном токе (dc -проводимость) была значительно меньше и составляла $7 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре. В частотной области $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^6$ Hz ac -прово-

димость Tl_6Si_4 изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.4}$, а в диапазоне $6 \cdot 10^6 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в указанном интервале частот свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [12]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_F — плотность состояний вблизи уровня Ферми, $a = 1/\alpha$ — радиус локализации, α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} — фононная частота.

Используя формулу (1), по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ мы вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Полученное значение N_F для кристалла Tl_6Si_4 составляло $N_F = 2 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. При вычислениях N_F значение v_{ph} взято равным 10^{12} Hz, а за радиус локализации взято значение $a = 33 \text{ \AA}$ по аналогии с монокристаллом TIS [13].

По теории прыжковой проводимости на переменном токе средняя длина прыжков R определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Вычисленное по формуле (2) значение R для кристалла Tl_6Si_4 составляло 180 \AA . Это значение R более чем в 5 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в кристалле Tl_6Si_4 . Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в Tl_6Si_4 : $\tau = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

По формуле [12]

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 N_F \quad (4)$$

в Tl_6Si_4 оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 41 \text{ meV}$, а по формуле

$$N_i = N_F \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек в Tl_6Si_4 , ответственных за ac -проводимость: $N_i = 8.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

4. Заключение

В синтезированных кристаллах Tl_6Si_4 изучены частотные зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и ac -проводимости σ_{ac} в области частот $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Установлено, что в указанном диапазоне частот в Tl_6Si_4

имела место значительная частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и проводимости. В области частот $f = 6 \cdot 10^6 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz ac -проводимость Tl_6Si_4 подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность $N_F = 2 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ и энергетический разброс этих состояний $\Delta E = 41 \text{ meV}$, а также среднее время и длина прыжков: $\tau = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ и $R = 180 \text{ \AA}$.

Список литературы

- [1] Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. Наука, М. (1982). 357 с.
- [2] G.J. Snyder, E.S. Toberer. Nature Mater. **7**, 105 (2008).
- [3] G. Landolt, S.V. Eremeev, Yu.M. Koroteev, B. Slomski, S. Muff, T. Neupert, M. Kobayashi, V.N. Strocov, T. Schmitt, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, I.R. Amiraslanov, E.V. Chulkov, J. Osterwalder, J.H. Dil. Phys. Rev. Lett. **109**, 116 403 (2012).
- [4] S. Johnsen, Z. Liu, J.A. Peters, J.H. Song, S. Nguyen, C.D. Malliakas, H. Jin, A.J. Freeman, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis. J. Am. Chem. Soc. **133**, 10 030 (2011).
- [5] R. Blachnik, H.A. Dreisbach. Z. Naturforsch. B. **36**, 12, 1500 (1981).
- [6] Е.Ю. Переш, В.Б.Лазарев, О.И. Корничук, В.В. Цигика, О.В. Петрушкова, З.З. Киш, Е.Е. Семрад. Неогран. материалы **29**, 3, 406 (1993).
- [7] Д.М. Бабанлы, Г.М. Гусейнов, М.Б. Бабанлы, Ф.М. Садыгов. ЖНХ **57**, 97 (2012).
- [8] Е.Ю. Переш, В.Б.Лазарев, В.В. Цигика, О.И. Корничук, Е.А. Янцо. Неогран. материалы **27**, 10, 2079 (1991).
- [9] Е.Ю. Переш, В.Б.Лазарев, И.Е. Барчий, В.В. Цигика, М.Ю. Соболев. Неогран. материалы **33**, 4, 428 (1997).
- [10] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. Physica B **453**, 158 (2014).
- [11] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов, И. Касымоглу. ФТТ **57**, 6, 1083 (2015).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с. [N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon, Oxford (1971).].
- [13] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. ФТТ **50**, 11, 1958 (2008).