

Смешанная (ионная и дырочная) проводимость кристаллов Tl_3VS_4

© Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев*, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова

Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко,
91011 Луганск, Украина

* Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83055 Донецк, Украина

E-mail: mark@bm.dsip.net

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2003 г.)

Предложена модель смешанной (ионной и дырочной) проводимости в кристаллах Tl_3VS_4 при температурах, близких к комнатной. Значительная доля ионной составляющей проводимости (около 70% от общей) объясняется наличием в материале нестехиометрических электрически активных вакансий таллия, акцепторные уровни которых обеспечивают p -тип проводимости. Для описания характерной зависимости напряжения на образце от времени в режимах поляризации и деполяризации использовалась диффузионная теория смешанной проводимости, развитая ранее Йокотой. Приведены результаты экспериментальных исследований явлений переноса заряда в Tl_3VS_4 и их обработка в соответствии с теоретической моделью.

Кристаллы класса $Tl_3B^V C_4^{VI}$ (B^V — V, Nb, Ta; C^{VI} — S, Se), принадлежащие к пространственной группе симметрии $I43m$, впервые синтезированы, выращены и описаны Кревкоуэром в 1964 г. [1]. Последующие публикации 70-х годов были посвящены главным образом экспериментальному исследованию их электрических и оптических свойств, причем основное внимание уделялось кристаллам Tl_3VS_4 как наиболее яркому представителю рассматриваемого класса. В середине 80-х годов интерес к Tl_3VS_4 резко возрос в связи с обнаружением уникальных свойств этого соединения: наличие ярко выраженного пьезоэффекта при низких скоростях медленных упругих волн (800–1000 м/с) и малой электропроводности [2–4]. Кроме того, именно в кристаллах Tl_3VS_4 были идентифицированы кристаллографические плоскости и поляризации поверхностных акустических волн (ПАВ) с нулевыми температурными коэффициентами скорости, что позволило предположить перспективность применения данного материала в приборах акустоэлектроники. Вследствие возросшего интереса разработчиков электронной аппаратуры на основе ПАВ к Tl_3VS_4 и другим соединениям этого класса появилось значительное число работ, посвященных проблемам получения крупных монокристаллов и созданию на их основе фильтров и линий задержки на ПАВ [2,3,5]. Однако практическое применение кристаллов Tl_3VS_4 столкнулось с рядом трудностей: отсутствием воспроизводимости и нестабильностью во времени характеристик приборов на основе ПАВ, изменением состояния поверхности подложек и „эффектом переключения“ (резким уменьшением сопротивления практически до нуля с последующим его частичным восстановлением). Эти явления (наряду с малым значением упругой постоянной C_{44} при ее положительном температурном коэффициенте) и особенности температурного хода проводимости на постоянном и переменном токе [6–8] указывают на существенное влияние ионов таллия на свойства материалов класса. Выполненные нами расчеты показали, что ионность связи $Tl^+-(VS_4)^{3-}$ составляет 75% [9], а

прямые измерения массопереноса привели авторов [10] к выводу о 85% вкладе ионной составляющей в общую проводимость Tl_3VS_4 при температуре 30°C. Однако, несмотря на значительное число работ, связанных с исследованиями механизма электропроводности Tl_3VS_4 , до сих пор не существует убедительной модели переноса заряда в кристаллах этого соединения.

В данной работе предлагается модель смешанной проводимости в Tl_3VS_4 при температурах, близких к комнатной. Кроме того, приводятся новые экспериментальные результаты и ряд количественных характеристик явлений переноса заряда в Tl_3VS_4 .

1. Модель смешанной проводимости Tl_3VS_4

Поскольку Tl_3VS_4 проявляет заметную ионную проводимость уже при комнатных температурах, можно считать, что она не связана с термически активированными дефектами структуры. Особенности получения Tl_3VS_4 (имеет место избыток серы по отношению к стехиометрическому составу) позволяют предполагать наличие электрически активных вакансий Tl, акцепторные уровни которых обеспечивают p -тип проводимости соединения. Действительно, трудно допустить существование межузельных ионов серы в плотноупакованной структуре Tl_3VS_4 : комплексные анионы $(VS_4)^{3-}$ образуют ОЦК-решетку, а ионы Tl^+ центрируют грани и ребра элементарного куба. При этом существуют кристаллографические направления ($[200]$ и эквивалентные ему), в которых ионы таллия располагаются в виде линейной цепочки; наличие же вакансий обеспечивает облегченное перемещение подвижных ионов таллия вдоль указанных каналов. Отметим, что ионная проводимость в изоструктурных соединениях Cu_3VS_4 объяснялась [11] наличием межузельных ионов Cu^+ . Мы считаем, что такое объяснение для Tl_3VS_4 несостоятельно, так как Cu_3VS_4 кристаллизуется в простой кубической структу-

ре $P\bar{4}3m$, а Tl_3VS_4 — в плотноупакованной структуре $I43m$; кроме того, ионный радиус Tl^+ значительно превышает ионный радиус Cu^+ .

Характерными особенностями протекания постоянного тока в полупроводниках со смешанным типом проводимости являются заметная зависимость от времени распределения потенциала вдоль образца и нелинейность этого распределения. Следует отметить, что такие измерения должны выполняться в отсутствие необратимых процессов, т.е. при величине тока, недостаточной для электролитического осаждения ионов на электродах. Указанные особенности хорошо описываются с помощью диффузионной теории смешанной проводимости, разработанной Йокотой [12]. Теория базируется на положении о квазиэлектронейтральности — любое локальное изменение концентрации подвижных зарядов должно компенсироваться соответствующим изменением концентраций подвижных зарядов других сортов. В общем случае для кристаллов Tl_3VS_4 условие квазиэлектронейтральности равновесных концентраций зарядов может быть записано в виде

$$n_h + N_{i+} = N_{A-} + n_{v-} + n, \quad (1)$$

где n_h — концентрация дырок в валентной зоне, N_{i+} — концентрация ионизированных донорных уровней межузельных атомов таллия, N_{A-} — концентрация ионизированных мелких акцепторных уровней примесей, n_{v-} — концентрация ионизированных акцепторных уровней вакансий таллия, n — концентрация электронов в зоне проводимости.

Будем считать, что вблизи комнатных температур термической активацией дефектов можно пренебречь; кроме того, в рассматриваемом интервале температур можно также пренебречь величинами n и N_{A-} (собственная проводимость еще не возбуждена, а мелкие акцепторные уровни полностью ионизованы, но $N_A \ll n_v$ [8]). Тогда (1) принимает вид

$$n_h \cong n_{v-}, \quad (2)$$

причем

$$n_{v-} \cong \alpha n_v, \quad (3)$$

где n_v — равновесная концентрация вакансий таллия, а коэффициент α зависит только от температуры и определяется стандартным выражением

$$\alpha = \left(\frac{N_v}{Vg_v} \exp(E_a/kT) + 1 \right)^{-1}, \quad (4)$$

N_v — количество нестехиометрических вакансий Tl в образце, V — объем образца, E_a — энергия активации акцепторных уровней вакансий, g_v — плотность состояний в валентной зоне.

При наложении внешнего слабого электрического поля концентрации вакансий, а следовательно, и дырок становятся функциями координат и времени, отличаясь

от равновесных значений n_v и n_h . Для образца в виде тонкого стержня введем неравновесные концентрации

$$\tilde{n}_v = n_v(x, t), \quad \tilde{n}_h = n_h(x, t), \quad (5)$$

координата x отсчитывается от положительного электрода. Окончательно условие квазиэлектронейтральности для любой точки образца в любой момент времени может быть записано в виде

$$\tilde{n}_h = \alpha \tilde{n}_v. \quad (6)$$

Отметим, что коэффициент α и здесь зависит только от температуры (см. (4)).

Перенос заряда в полупроводниках со смешанным типом проводимости в рамках диффузионной теории описывается уравнениями для плотности тока

$$J = J_i + J_h, \quad (7)$$

$$J_i = -\frac{\tilde{n}_v \mu_i}{e} \nabla \eta_i = e \tilde{n}_v \mu_i E + \mu_i kT \frac{\partial n_v}{\partial x}, \quad (8a)$$

$$J_h = -\frac{\tilde{n}_h \mu_h}{e} \nabla \eta_h = e \tilde{n}_h \mu_h E + \mu_h kT \frac{\partial \tilde{n}_h}{\partial x} \quad (8b)$$

и уравнениями непрерывности для вакансий

$$\frac{\partial \tilde{n}_v}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_i}{\partial x}. \quad (9)$$

В уравнениях (7)–(9) J_i и J_h — ионная и дырочная составляющие плотности тока J , η_i и η_h — электрохимические потенциалы ионов и дырок соответственно, μ_i и μ_h — подвижности ионов и дырок, которые в рассматриваемых слабо неравновесных условиях считаются не зависящими от координаты и времени, E — напряженность электрического поля, которое при малых токах практически однородно.

Кроме того, в уравнениях (8a) и (8b) используется соотношение Эйнштейна для коэффициента диффузии $D = \mu kT/e$.

Напряжение на концах образца при использовании электронных электродов определяется разностью электрохимических потенциалов для дырок. Исключая из уравнений (7), (8) величину E , а также учитывая (3) и (6), для напряжения U при условии $J = \text{const}$ можно получить выражение

$$\begin{aligned} U &= \frac{\eta_h(0, t) - \eta_h(L, t)}{e} \\ &= \frac{J}{\sigma_i + \sigma_h} \int_0^L \frac{dx}{\tilde{n}_v/n_v} + \frac{2kT}{e} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_h} \ln \frac{\tilde{n}_v(0, t)}{\tilde{n}_v(L, t)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\sigma_i = en_v \mu_i$, $\sigma_h = e n_h \mu_h$ — ионная и дырочная электропроводности, причем $\sigma_i + \sigma_h = \sigma$ — полная электропроводность материала.

В свою очередь \tilde{n}_v является решением уравнения (9), которое при соответствующих подстановках сводится к уравнению диффузии с начальными условиями

$$\tilde{n}_v(x, 0) = n_v, \quad \tilde{n}_h(x, 0) = n_h$$

и граничными условиями для электронных электродов, определяемыми отсутствием электролитического осаждения ионов:

$$J_i(0, t) = J_i(L, t) = 0.$$

При этом

$$\frac{\tilde{n}_v}{n_v} = 1 - 2A \left[\left(\frac{x}{L} - \frac{1}{2} \right) + F \left(\frac{t}{\tau}, \frac{x}{L} \right) \right], \quad (11)$$

где

$$A = \frac{eJL}{4kT\sigma_h}, \quad (12)$$

$$F \left(\frac{t}{\tau}, \frac{x}{L} \right) = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^2 \exp \left[-(2m+1)^2 \frac{t}{\tau} \right] \times \cos \left[(2m+1)\pi \frac{x}{L} \right].$$

Характерное время τ связано с коэффициентом диффузии ионов D_i соотношением

$$D_i = \frac{L^2 \sigma}{2\pi^2 \tau \sigma_h}, \quad (13)$$

а параметр теории A должен быть меньше единицы, что следует из условия положительности \tilde{n}_v в (11). Таким образом, на плотность тока J налагается требование

$$\frac{eJL}{4kT\sigma_h} < 1, \quad (14)$$

которое должно удовлетворяться при выполнении соответствующих измерений.

В стационарном режиме ($t \rightarrow \infty$)

$$\frac{\tilde{n}_v}{n_v} = 1 - 2A \left(\frac{x}{L} - \frac{1}{2} \right), \quad (15)$$

и напряжение на образце

$$U_{st} = \frac{2kT}{e} \frac{\sigma_h}{\sigma_i + \sigma_h} \ln \frac{1+A}{1-A} + \frac{2kT}{e} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_h} \times \ln \frac{1+A}{1-A} = \frac{2kT}{e} \ln \frac{1+A}{1-A}. \quad (16)$$

Отметим, что первое слагаемое в (16) представляет собой омическую часть, а второе обусловлено перераспределением ионов (вакансий).

При выключении тока (режим деполяризации) в начальный момент времени напряжение скачком падает до значения

$$U_{d0} = \frac{2kT}{e} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_h} \ln \frac{1+A}{1-A}, \quad (17)$$

а затем медленно уменьшается до нуля по закону

$$U_d(t) = \frac{2kT}{e} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_h} \ln \frac{\tilde{n}(0, t)}{\tilde{n}_v(L, t)}, \quad (18)$$

где $\tilde{n}_v(x, t)$ по-прежнему, является решением уравнения диффузии, но в отсутствие тока во внешней цепи и при начальном напряжении на образце U_{d0}

$$\frac{\tilde{n}_v(x, t)}{n_v} = 1 + 2AF \left(\frac{x}{L}, \frac{t}{\tau} \right). \quad (19)$$

Таким образом, исследуя зависимость напряжения на образце от времени в режиме поляризации ($J = \text{const}$) и последующей деполяризации ($J = 0$) при различных температурах, можно определить основные характеристики переноса заряда в образце. Так, например, параметр A и, следовательно, σ_h определяют из (16), а отношение $\sigma_i/(\sigma_i + \sigma_h)$ и, следовательно, σ_i — из (16) и (17):

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_h} = \frac{U_{d0}}{U_{st}}. \quad (20)$$

В режиме деполяризации по табулированным значениям $F(x/L; t/\tau)$ [12] с помощью (18) легко определить характерное время τ и коэффициент диффузии D_i . Зная величины σ_h , σ_i , D_i , можно найти μ_i , а затем n_v , n_h , μ_h ; температурные же зависимости этих величин позволяют определить соответствующие энергии активации.

2. Экспериментальные результаты

Применимость предложенной модели переноса заряда в Tl_3VS_4 вблизи комнатных температур прежде всего проверялась по отсутствию собственно-дефектной проводимости. Для этого исследовалась температурная зависимость теплоемкости Tl_3VS_4 при постоянном давлении вплоть до температуры плавления (рис. 1). Резкий рост теплоемкости при $T \geq 400^\circ\text{C}$ связан с поглощением энергии, идущей на образование статистически равновесных дефектов. По наклону характерной зависимости $\ln(T^2 \cdot \Delta C)$ от обратной температуры (рис. 2) была определена энергия активации собственных дефектов $W \cong 4.5 \text{ eV}$. Из рис. 1 видно, что температурная область возбуждения собственно-дефектной

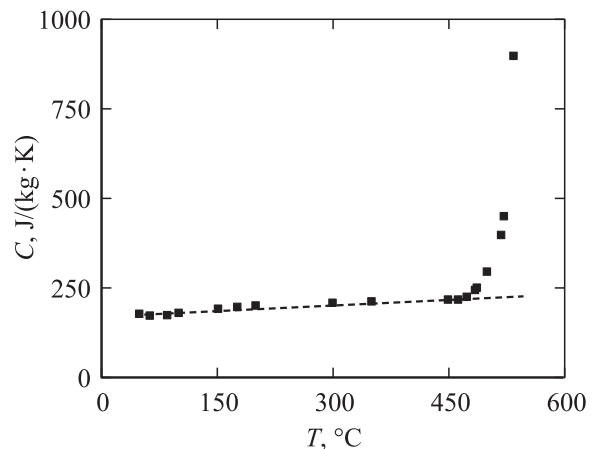
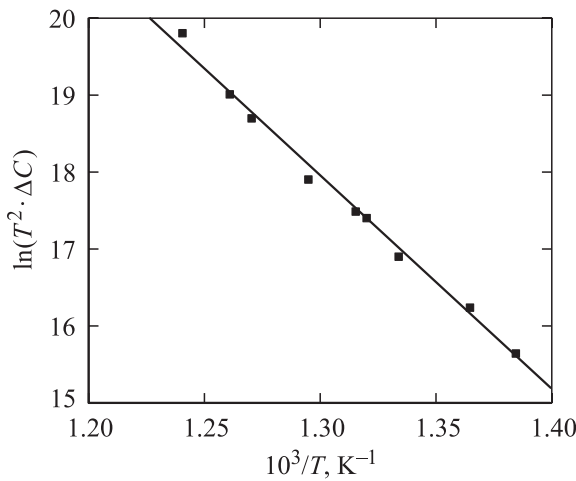


Рис. 1. Зависимость теплоемкости Tl_3VS_4 при постоянном давлении от температуры.

Характеристики явлений переноса заряда в Ti_3VS_4

$\sigma_i, 10^{-7}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_h, 10^{-7}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma, 10^{-7}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	σ_i/σ	$\tilde{n}_v \cong n_h,$ 10^{17}m^{-3}	$\mu_i, 10^{-6}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	$\mu_h, 10^{-7}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	$D_i, 10^{-8}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
1.28	0.55	1.8	0.7	6.6	1.9	5	5

проводимости находится значительно выше комнатных температур и, по-видимому, совпадает с областью возбуждения собственной электронной проводимости ($W/2 \cong E_g$, где $E_g = 1.9 \text{ eV}$ — ширина запрещенной зоны Ti_3VS_4 [1,8,10]). Таким образом, ионная составляющая проводимости Ti_3VS_4 при комнатных температурах не связана с тепловым возбуждением дефектов, а обеспечивается наличием температурно-независимых дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии в процессе получения материала.

Рис. 2. Зависимость $\ln(T^2 \cdot \Delta C)$ от обратной температуры.

Экспериментальное исследование параметров смешанной проводимости выполнялось в режиме постоянного тока $J \cong 5 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$. Образец в виде тонкого стержня длиной $L = 16 \text{ mm}$ и сечением $2 \times 2 \text{ mm}$ помещался в вакуумный термостат, температура которого поддерживалась постоянной регулятором температуры с точностью до 0.1 K . Омические контакты наносились на торцы образца путем термического испарения алюминия в вакууме. Режим постоянного тока поддерживался с помощью нагрузочного сопротивления $R = 2 \cdot 10^{10} \Omega$ ($R_{\text{load}} \gg R_{\text{sample}}$). Напряжение на образце после электрометрического усилителя регистрировалось с помощью электронного потенциометра-самописца. Измерялись зависимости напряжения на образце от времени в режимах поляризации ($J = \text{const}$) и деполяризации ($J = 0$) в температурном интервале $280\text{--}306 \text{ K}$.

Обработка экспериментальных кривых поляризации и деполяризации в соответствии с изложенной методикой позволила определить основные характеристики переноса заряда в Ti_3VS_4 . В таблице представлены эти

характеристики, отнесенные к $T = 300 \text{ K}$, на рис. 3 приведены кривые поляризации для $T = 286$ и 306 K , а на рис. 4 показана температурная зависимость концентрации вакансий n_v .

Обращают на себя внимание практически полное отсутствие зависимости n_v от температуры и равенство $n_h \cong n_v$ во всем рассматриваемом интервале температур, что подтверждает корректность предложенной модели переноса заряда, а именно статистическую связь электронной подсистемы с подсистемой дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии. Рост с температурой коэффициента диффузии D_i приводит к закономерной экспоненциальной зависимости подвижности ионов и, следовательно, ионной составляющей электропроводности σ_i (рис. 5). На рис. 5 показаны также зависимости дырочной и полной электропроводностей от обратной температуры. Поскольку $n_h \cong n_v$, экспоненциальный рост σ_h обусловлен лишь соответствующим ростом подвижности дырок μ_h . Другими словами, дырочная проводимость в Ti_3VS_4 вблизи комнатных температур носит прыжковый характер. Энергии активации дырочной, ионной и полной электропроводностей прак-

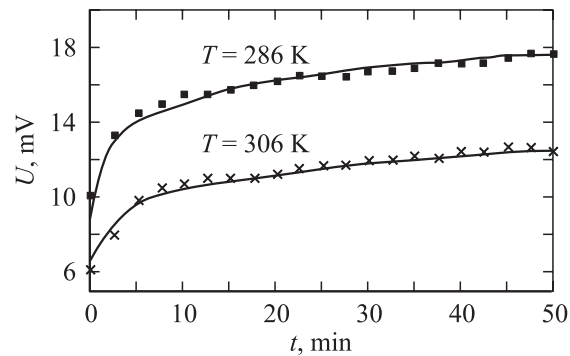
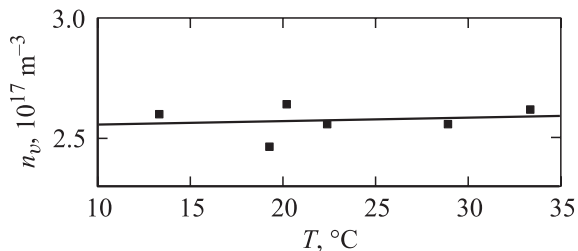
Рис. 3. Зависимость напряжения поляризации образца Ti_3VS_4 от времени. Сплошными линиями представлены расчетные кривые.

Рис. 4. Зависимость концентрации вакансий от температуры.

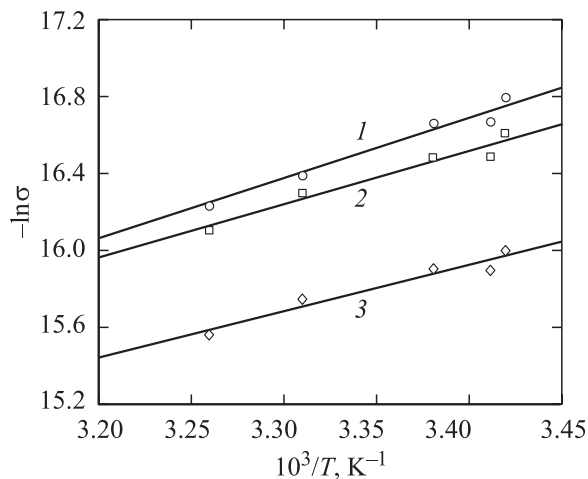


Рис. 5. Зависимость проводимости от обратной температуры. 1 — дырочная составляющая, 2 — ионная составляющая, 3 — полная проводимость.

тически совпадают и составляют величину $\cong 0.25$ eV, что хорошо согласуется со значениями, полученными ранее другими методами [8,10,12]; доля ионной составляющей $\sigma_i/\sigma = 0.7$ также неплохо согласуется с данными, представленными в [8].

Авторы надеются, что публикация работы возродит интерес к соединениям $Tl_3V^V S_4^{VI}$ и стимулирует их возможное практическое использование.

Список литературы

- [1] C. Crevecoeur. Acta Cryst. **17**, 757 (1964).
- [2] T.J. Isaacs, M. Gottlieb, M.R. Daniel. J. Electron. Mater. **4**, 67 (1975).
- [3] M. Gottlieb, T.J. Isaacs, J.D. Feitchner, G.J. Roland. Appl. Phys. **45**, 12, 5145 (1974).
- [4] Б.В. Беляев, С.В. Кара-Мурза, В.П. Ромбах. УФЖ **23**, 6, 1038 (1978).
- [5] Т.И. Головинина, В.Н. Зубов, С.В. Кара-Мурза. Материалы 11-й Всесоюз. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике. Душанбе (1981). Ч. II. С. 243.
- [6] В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, В.А. Коротун, А.Л. Рапопорт. Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. „Материалы оптоэлектроники“. Ужгород (1980). С. 78.
- [7] В.И. Валюкенас, В.М. Рубиш, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, В.Ф. Микученис, С.Б. Аукалис. Материалы докл. 3-го Научн. сем. „Ионика твердого тела“. Вильнюс (1984). С. 55.
- [8] Б.В. Беляев, В.П. Ромбах. В сб.: Физика твердого тела. Киев–Донецк (1975). В. 5. С. 40.
- [9] С.В. Кара-Мурза, В.П. Ромбах. Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. „Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов“. М. (1981). С. 155.
- [10] K. Wachter, P. Buck. Z. Kristallogr. **172**, 121 (1985).
- [11] H. Arribart, B. Sapoval. Electrochem. Acta **24**, 751 (1978).
- [12] I. Yokota. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 11, 2213 (1961).