

ДИСПЕРСИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ TlGaSe₂ ПРИ РАДИОЧАСТОТАХ

С. Н. Мустафаева

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

Статья получена 13 января 2015 г.

Аннотация. Изучение диэлектрических свойств слоистого монокристалла TlGaSe₂ в переменных электрических полях частотой $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Hz позволило установить релаксационный характер диэлектрической проницаемости, а также природу диэлектрических потерь в монокристалле. Установлено, что частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в TlGaSe₂ в изученной области частот обусловлена релаксационной поляризацией. Рассчитаны значения частоты релаксации $f_r = 8.8 \times 10^5$ Hz и времени релаксации $\tau_r = 1.1 \times 10^{-6}$ s. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 1.6 \times 10^6$ Hz *ac*-проводимость монокристалла TlGaSe₂ поперек слоёв подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность $N_F = 7.5 \times 10^{18}$ eV⁻¹·cm⁻³ и разброс $\Delta E = 5 \times 10^{-3}$ eV этих состояний, а также среднее время $\tau = 1.2 \times 10^{-6}$ s и расстояние $R = 240$ Å прыжков.

Ключевые слова: монокристалл, диэлектрическая проницаемость, частота, диэлектрические потери, прыжковая проводимость, время релаксации, плотность локализованных состояний.

Abstract. The study of dielectric properties of layer TlGaSe₂ single crystal in frequency range $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Hz allowed to establish relaxation character of dispersion of dielectric permittivity and nature of dielectric losses. It was shown that frequency dependence of the dissipation factor $\tan \delta$ is determined by the relaxation polarization. The relaxation frequency $f_r = 8.8 \times 10^5$ Hz and relaxation time $\tau_r = 1.1 \times 10^{-6}$ s have been estimated for TlGaSe₂. The *ac*-conductivity across the layers of

studied crystals varies with frequency as $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ which is characteristic for hopping conductivity near the Fermi-level states. Density of localized states at Fermi level $N_F = 7.5 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$, the energy spread of these states $\Delta E = 5 \times 10^{-3} \text{ eV}$, average hopping time $\tau = 1.2 \times 10^{-6} \text{ s}$ and distance $R = 240 \text{ \AA}$ have been evaluated for TlGaSe_2 single crystal.

Keywords: single crystal, dielectric permittivity, frequency, dielectric losses, hopping conductivity, relaxation time, density of localized states.

Введение

Слоистые монокристаллы TlGaSe_2 , обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, являются привлекательным объектом для использования в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике. Характерной особенностью монокристаллов TlGaSe_2 является сильная анизотропия физических свойств. Так, в [1] были изучены температурные зависимости степени анизотропии проводимости монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 , которые являются изоструктурными, и было установлено, что наибольшую степень анизотропии имеют монокристаллы TlGaSe_2 . Монокристаллы TlGaSe_2 представляют интерес также в связи с высокой фоточувствительностью, эффектом памяти [2] и тем, что в них наблюдается последовательность фазовых переходов [3]. В [4] рентгенографическим методом были обнаружены различные политипные модификации кристаллов TlGaSe_2 . Образцы TlGaSe_2 , представляющие собой различные политипные модификации, отличаются по своим физическим параметрам. В [5] приведены результаты рентгенографических исследований параметров элементарной ячейки и коэффициента теплового расширения кристаллов TlGaSe_2 в области температур 100–300 К. На кривых температурной зависимости этих параметров наблюдались аномалии в виде перегибов и изломов при температурах, соответствующих фазовым переходам в кристаллах. В [6] были представлены результаты изучения диэлектрических характеристик монокристаллов TlGaSe_2 при низких температурах и под действием

ионизирующего излучения.

Цель настоящей работы – изучение диэлектрических свойств монокристаллов TlGaSe_2 в переменных электрических полях, определение основных диэлектрических коэффициентов и установление природы диэлектрических потерь и механизма переноса заряда.

Методика эксперимента

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов TlGaSe_2 измерены резонансным методом (подробнее методику см. в [7]). Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Hz.

Образцы из TlGaSe_2 для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства измерены в направлении, поперек слоям монокристаллов TlGaSe_2 . Толщина монокристаллических образцов из TlGaSe_2 составляла 250–270 мкм, а площадь обкладок – 0.24 см². Удельная темновая проводимость исследуемых кристаллов, измеренная на постоянном токе, составляла $\sigma_{dc} = 2.5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 300 К.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) $\pm 1.0 - 1.5$ деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4 % для ϵ и 7 % для $\text{tg}\delta$.

Результаты и их обсуждение

Диэлектрические свойства твердых тел на переменном токе удобно рассматривать, пользуясь понятием комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

где ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости.

На рис. 1 приведена частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла TlGaSe_2 .

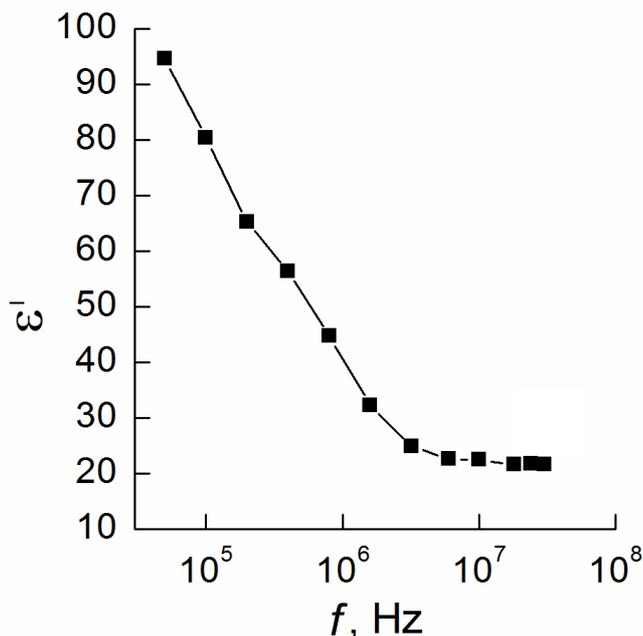


Рис. 1. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости в монокристалле TlGaSe_2 . $T = 300$ К.

Видно, что с ростом частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц ϵ' уменьшается более чем в 4 раза, причем при сравнительно низких частотах наблюдается резкий спад ϵ' , а при $f > 3.2 \times 10^6$ Гц ϵ' слабо зависит от частоты. Наибольшее значение $\epsilon' = 94.6$, измеренное на самой низкой частоте (5×10^4 Гц) можно считать статической диэлектрической проницаемостью ϵ_{st}' монокристалла TlGaSe_2 . Характер изменения ϵ' с частотой электрического поля свидетельствует о релаксационной дисперсии диэлектрической проницаемости в монокристалле TlGaSe_2 .

На рис. 2 представлена частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в монокристалле TlGaSe_2 . При $f_t = 1.6 \times 10^6$ Гц кривая $\text{tg}\delta(f)$ проходит через максимум, а затем носит спадающий характер. Форма экспериментальной кривой $\text{tg}\delta(f)$ в TlGaSe_2 (рис. 2) характерна для частотного изменения диэлектрических потерь согласно релаксационному механизму [8]. Т.е. наблюдение максимума на кривой $\text{tg}\delta(f)$ свидетельствует о релаксационных потерях в TlGaSe_2 . Наличие одного максимума на кривой $\text{tg}\delta(f)$

говорит о том, что монокристалл TlGaSe_2 имеет одно время релаксации (один тип релаксаторов).

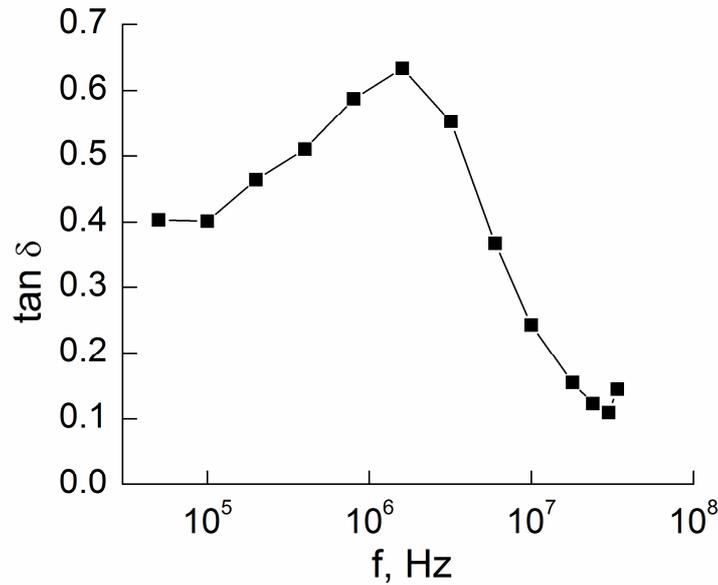


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в TlGaSe_2 от частоты.

При релаксационных процессах на частоте $f = f_t$ [9]

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

Зная экспериментальные значения $\text{tg} \delta_{\max}$ и ϵ'_{st} из соотношения (2) можно рассчитать оптическую диэлектрическую проницаемость монокристалла TlGaSe_2 . Для ϵ'_{opt} было получено значение 28.6. Инкремент диэлектрической проницаемости ($\Delta \epsilon' = \epsilon'_{\text{st}} - \epsilon'_{\text{opt}}$) монокристалла TlGaSe_2 составил 66. Экспериментально полученное значение $f_t = 1.6 \times 10^6$ Hz, при котором $\text{tg} \delta$ проходит через максимум, позволило из соотношения

$$f_t = f_r \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{st}}}{\epsilon'_{\text{opt}}}} \quad (3)$$

определить частоту релаксации (f_r), значение которой составило 8.8×10^5 Hz. При этом время релаксации в кристалле TlGaSe_2 составило $\tau = 1.1 \times 10^{-6}$ s. Согласно теории [9] при частоте $f = f_r$ диэлектрическая проницаемость ϵ' принимает значение, равное $\Delta \epsilon' / 2$. Т.е. при 8.8×10^5 Hz значение ϵ' должно

составлять 33. Экспериментально полученное значение ε' при этой частоте составляло 41.

На рис. 3 показана частотная дисперсия мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ε'' TlGaSe₂. Если в частотном диапазоне $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Hz с ростом частоты значение ε' уменьшалось примерно в 4 раза, то значение ε'' в этой области частот уменьшалось в ~ 17 раз. Т.е. имела место сильная дисперсия ε'' (особенно при относительно низких частотах). При релаксационной поляризации ε'' при частоте $f = f_r$ должна проходить через максимум (обычно $f_r < f_i$), а её значение, также как и ε' должно составлять $\Delta\varepsilon'/2$, т.е. 33. Как видно из рис. 3 при $f = f_r = 8.8 \times 10^5$ Hz на зависимости $\varepsilon''(f)$ наблюдается горб, а ε'' принимает при этой частоте значение, равное 26, т.е. несколько меньше, чем 33. Иными словами экспериментальные значения диэлектрических коэффициентов ε' и ε'' на частоте релаксации (f_r) примерно на 20 % отклоняются от теоретически ожидаемой величины ($\Delta\varepsilon'/2$).

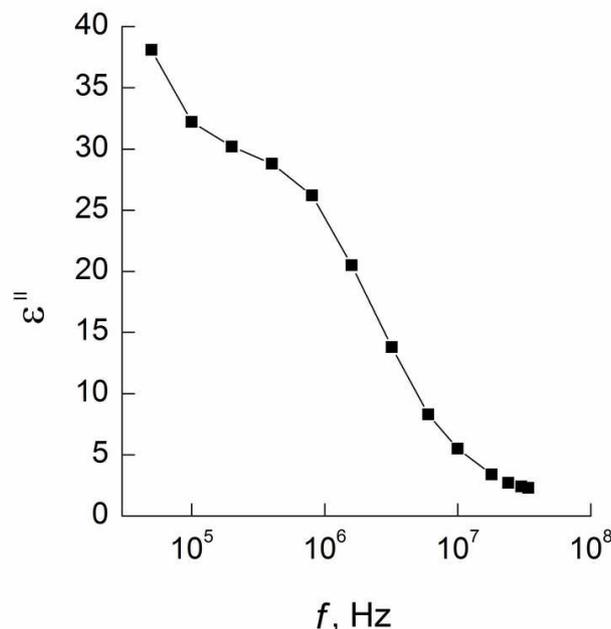


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости TlGaSe₂.

На рис. 4 в виде диаграммы представлена зависимость ε'' от ε' для монокристалла TlGaSe₂. На данной диаграмме видна одна полуокружность, что

свидетельствует о том, что в образце во всей изученной области частот имеется один тип релаксаторов.

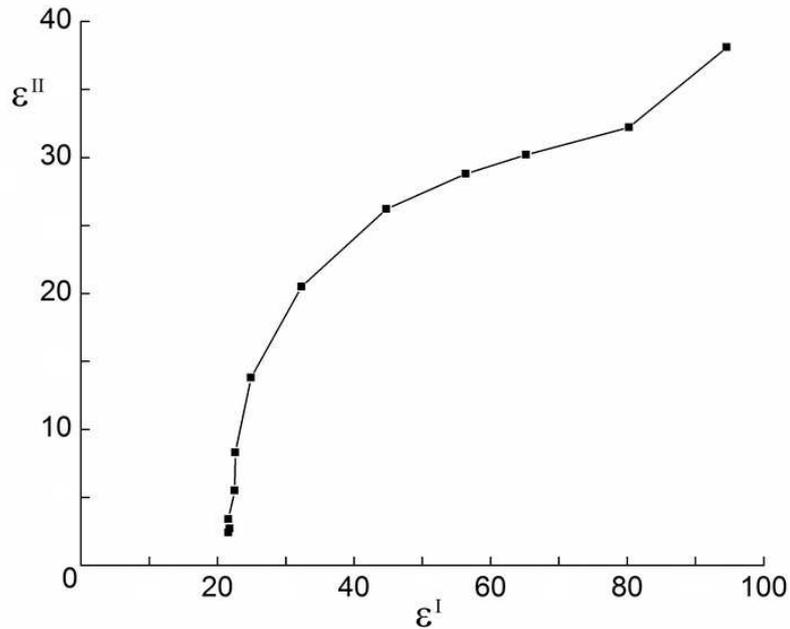


Рис. 4. Зависимость ϵ'' от ϵ' для монокристалла TlGaSe_2 .

На рис. 5 показана частотная зависимость ac -проводимости в монокристалле TlGaSe_2 при $T = 300$ К. Указанная зависимость в частотной области $f = 5 \times 10^4 - 1.6 \times 10^6$ Hz изменяется по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при частотах $f \geq 1.6 \times 10^6$ Hz σ_{ac} слабо меняется с частотой. Выше указывалось, что при частоте $f = 1.6 \times 10^6$ Hz $\text{tg}\delta$ в TlGaSe_2 проходил через максимум. Как видно, значения ac -проводимости монокристалла TlGaSe_2 на 3–4 порядка превышают значение темновой dc -проводимости ($2.5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при $T = 300$ К).

Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [10]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми.

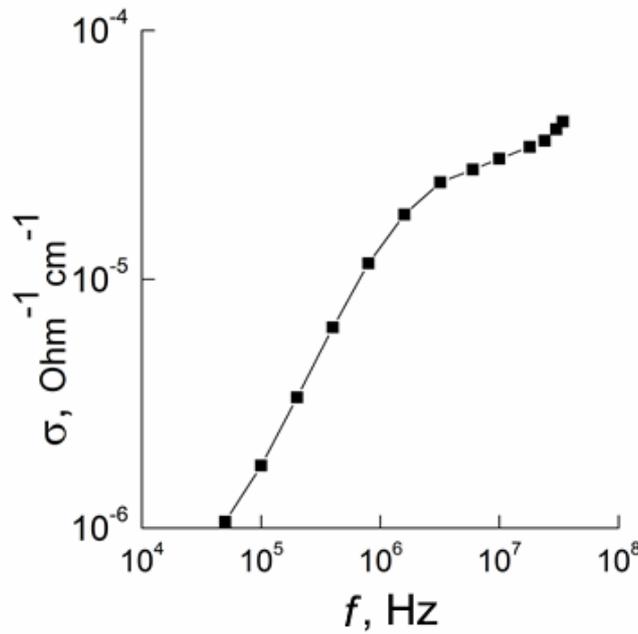


Рис. 5. Частотно-зависимая *ac*-проводимость монокристалла TiGaSe_2 при $T = 300$ К.

Для этого механизма переноса заряда в [11] было получено следующее выражение

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

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.

Согласно формуле (4) *ac*-проводимость зависит от частоты как $f \left[\ln(v_{ph}/f) \right]^4$, т.е. при $f \ll v_{ph}$ величина σ_{ac} приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (4) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение N_F для монокристалла TiGaSe_2 составляло $N_F = 7.5 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 34 \text{ \AA}$, полученное экспериментально для монокристалла GaSe из *dc*-измерений [12]. Значение v_{ph} взято равным 10^{12} Hz [13].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [10]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{v_{ph}}{f}\right). \quad (5)$$

Вычисленное по формуле (5) значение R для кристалла $TlGaSe_2$ составляло 240 Å. Это значение R примерно в 7 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристалле $TlGaSe_2$. Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (6)$$

определить среднее время прыжков в монокристалле $TlGaSe_2$: $\tau = 1.2 \times 10^{-6}$ s. Как видно, среднее время прыжков почти совпадает со временем релаксации в $TlGaSe_2$, полученным выше ($\tau_r = 1.1 \times 10^{-6}$ s).

По формуле [10]

$$\Delta E = 3 / (2\pi R^3 \cdot N_F) \quad (7)$$

в $TlGaSe_2$ оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 5 \times 10^{-3}$ eV. А по формуле: $N_t = N_F \cdot \Delta E$ оценена концентрация глубоких ловушек в $TlGaSe_2$, ответственных за *ac*-проводимость: $N_t = 3.8 \times 10^{16}$ cm⁻³.

Заключение

Таким образом, установлено, что диэлектрические коэффициенты и проводимость монокристалла $TlGaSe_2$ обнаруживают при радиочастотах сильную дисперсию. Из высокочастотных диэлектрических измерений рассчитаны значения инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon' = 66$, а также частоты релаксации $f_r = 8.8 \times 10^5$ Hz и времени релаксации $\tau_r = 1.1 \times 10^{-6}$ s. Установлен прыжковый механизм проводимости в переменных электрических полях радиочастотного диапазона и определены параметры локализованных состояний в запрещенной зоне монокристаллов $TlGaSe_2$.

Литература

1. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Температурная зависимость степени анизотропии проводимости слоистых монокристаллов $TlB^{III}C_2^{VI}$ ($B^{III} = In, Ga$; $C^{VI} = S, Se$) // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 8. С. 26–29.
2. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Асадов М.М., Мамедбейли И.А., Ахмедли К.М. Релаксационные электронные процессы в монокристаллах $TlGaSe_2$ // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154–2158.
3. Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов $TlGaSe_2$ при низких температурах // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1328–1331.
4. Плющ О. Б., Шелег А.У. Политипизм и фазовые переходы в кристаллах $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 873–877.
5. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов $TlInS_2$, $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$ // Журнал Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. №11. С. 39 – 42.
6. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Изменение диэлектрических характеристик монокристаллов $TlGaSe_2$ под действием ионизирующего излучения // Вестник Гродненского Государственного Университета им.Я.Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. 2013. Т.151. №2. С. 93-98.
7. Мустафаева С.Н. Дисперсия диэлектрических коэффициентов и *ac*-проводимости монокристаллов $TlGa_{1-x}Co_xS_2$ в радиочастотном диапазоне // Журнал Радиоэлектроники. 2009. № 4. С. 1–10.
8. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. С.Птб.-Москва-Краснодар. (2004). 368 с.
9. Физика диэлектриков. Тр. 2-ой Всесоюз. конф. / Под ред. Г.И. Сканава. М.: Из-во АН СССР. 1960. 532 с.

10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир 1974. 472 с.
11. Pollak M. Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542.
12. Мустафаева С.Н. Прыжковая проводимость в монокристаллах p -GaSe на постоянном токе // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 619–621.
13. Аллахвердиев К.Р., Виноградов Е.А., Нани Р.Х. и др. Колебательный спектр кристаллов TlGaS_2 , TlGaSe_2 и β - TlInS_2 // Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Элм. 1982. С. 55–63.