

УДК 534.8

В. Г. ГУРТОВОЙ¹, А. У. ШЕЛЕГ¹, С. Н. МУСТАФАЕВА², Э. М. КЕРИМОВА²ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ TlGaS₂,
ДОПИРОВАННЫХ Co и Yb¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению²Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

(Поступила в редакцию 03.04.2015)

Введение. Тройное соединение TlGaS₂ принадлежит к большой группе слоистых кристаллов типа TlA^{III}B^{VI}₂ (A = In, Ga; B = S, Se, Te), обладающих как полупроводниковыми, так и сегнетоэлектрическими свойствами, и кристаллизуется в моноклинную структуру с пр. гр. C_{2h}⁶ (C 2/c) и параметрами элементарной ячейки a = 10,299 Å, b = 10,284 Å, c = 15,175 Å, β = 99,603° [1, 2]. Слоистость кристаллов этой группы приводит к сильной анизотропии их физических свойств. Кроме того, поскольку взаимодействие между слоями в этих кристаллах осуществляется слабыми ванн-дер-ваальсовыми силами, слоистые пакеты могут легко сдвигаться относительно друг друга. Поэтому многие кристаллы этого семейства обладают политипизмом, что приводит к значительному изменению их физических свойств [3, 4]. Для некоторых кристаллов этого семейства характерна последовательность фазовых переходов, обусловленная наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых модулированных сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры образца [5, 6]. Кристаллы этого семейства представляют не только научный, но и значительный практический интерес, так как они оптически активны, обладают высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне и, вследствие этого, перспективны для применения в оптоэлектронике. Следует отметить, что в целом ряде опубликованных работ, посвященных исследованию различных физических свойств кристаллов TlGaS₂ и их зависимости от температуры, на кривых температурных зависимостей этих свойств обнаружены аномалии в виде скачков или пиков, которые свидетельствуют о наличии в них фазовых превращений [7–9]. Однако прямых доказательств существования модулированных структур в кристаллах TlGaS₂ пока нет.

Известно, что путем легирования соединений различными примесями можно существенно изменять их физические характеристики. В [10, 11] приведены результаты исследования влияния примесей элементов Mn и Co на физические свойства кристаллов TlGaS₂. Показано, что частичное замещение галлия марганцем в TlGaS₂ приводит к возрастанию коэффициента рентгеночувствительности этих кристаллов, а допирование кобальтом увеличивает фоточувствительность и приводит к сдвигу края поглощения в область низких энергий. Также при легировании соединения TlGaS₂ иттербием установлено, что замещение Ga с образованием твердых растворов является энергетически выгодным. Это согласуется с тем, что в структуре кристалла элементы находятся в степенях окисления Tl⁺, Ga³⁺, S²⁻ [12].

Цель данной работы – установление закономерностей изменения электропроводности и диэлектрических характеристик кристаллов TlGaS₂, легированных кобальтом и иттербием, в зависимости от температуры.

Технология получения образцов и методика эксперимента. Образцы TlGa_{0,999}Yb_{0,001}S₂ и TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂ синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10⁻³ Па кварцевых ампулах при

1000 ± 5 К в течение 5–7 ч. В качестве исходных компонентов использовали особо чистые химические элементы: Tl (Tl00), Ga (Ga 5N), S (ос.ч. 165), Yb и Co (99,99 %). С целью гомогенизации образцов на основе TlGaS₂ их отжигали в вакууме при 750 К в течение 120 ч. Отожженные сплавы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза и гомогенность полученных образцов, а также их индивидуальность контролировали методами ДТА и РФА.

Качественные кристаллы получали из синтезированных соединений методом направленной кристаллизации. Синтезированные образцы измельчали и помещали в кварцевые ампулы длиной 8–10 см с заостренным концом и внутренним диаметром 1 см. Вакуумированные до давления 10⁻³ Па кварцевые ампулы с веществами помещали в двухтемпературную печь для выращивания монокристаллов. В верхней зоне печи поддерживалась температура 1165 ± 10 К (т. е. выше температуры плавления TlGaS₂), а в нижней зоне – 1110 ± 10 К (ниже температуры плавления TlGaS₂). Скорость перемещения ампулы в печи равнялась 0,3–0,5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации составлял 25 ± 5 К. Указанная скорость перемещения ампулы в печи оказалась оптимальной для роста зародышей кристаллов.

Проведенная оценка растворимости иттербия (Yb) и кобальта (Co) в решетке TlGaS₂ с учетом известных эффективных ионных радиусов атомов указывает на то, что радиус внедряющегося атома примеси Yb³⁺ (0,87 Å) и Co³⁺ (0,61 Å) ближе к радиусу Ga³⁺ (0,63 Å), чем к радиусу Tl⁺ (1,5 Å), т. е. частичное замещение галлия иттербием (кобальтом) в слоистых кристаллах TlGaS₂ соответствует условию образования раствора замещения.

Измерения диэлектрической проницаемости (ε) и электропроводности (σ) проводили методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках толщиной ~ 0,7–1,5 мм вдоль кристаллографического направления [001] с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля 10³–10⁶ Гц в температурном диапазоне 140–300 К. На образцы наносили омические серебряные контакты и помещали между металлическими прижимными контактами. Держатель с образцом экранировали латунным стаканом, на который через изоляционную прослойку из слюды наматывали нагреватель, питание которого осуществлялось постоянным током от стабилизированного источника. Температура контролировалась при помощи дифференциальной хромель-копелевой термопары и универсального цифрового вольтметра. Для измерений использовали метод непрерывного квазистатического нагревания со скоростью ~ 0,5 К/мин. Точность измерения температуры составляла 0,1–0,2 К. Погрешность измерений диэлектрических характеристик была ~ 0,5 %. Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались по формуле, соответствующей плоскопараллельному конденсатору.

Результаты исследований и их анализ. Для анализа влияния элементов кобальта и иттербия на электропроводность и диэлектрические характеристики TlGaS₂ были измерены температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS₂, TlGa_{0,999}Yb_{0,001}S₂ и TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂.

На рис. 1 приведены зависимости удельной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS₂, TlGa_{0,999}Yb_{0,001}S₂ и TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂ вдоль кристаллографического направления [001] от температуры (а) и частоты (б). Как видно из рис. 1, б, для всех образцов наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости. С ростом частоты измерительного поля значения ε уменьшаются, что обусловлено релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. С ростом температуры значения ε увеличиваются. Кроме того, легирование кристаллов TlGaS₂ Yb (0,1 %) приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости на 8 %, а добавление Co (1 %) уменьшает значения ε на 18,4 % (рис. 1, а). Видно, что на кривых ε = f(T) в области температур ~ 170–240 К наблюдается широкий максимум. Следует отметить, что ранее при исследовании теплоемкости [7, 9] и оптических свойств [10, 11] кристаллов TlGaS₂ было установлено, что в области температур 180, 220, 250 и 280 К наблюдаются аномалии соответствующих физических свойств. Возможно, в этой области температур в кристалле TlGaS₂, как чистом, так и легированном Co и Yb, существует несоизмеримая фаза, и поэтому наблюдается такой характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Однако для доказательства существования несоизмеримой фазы в кристаллах TlGaS₂ необходимо проводить

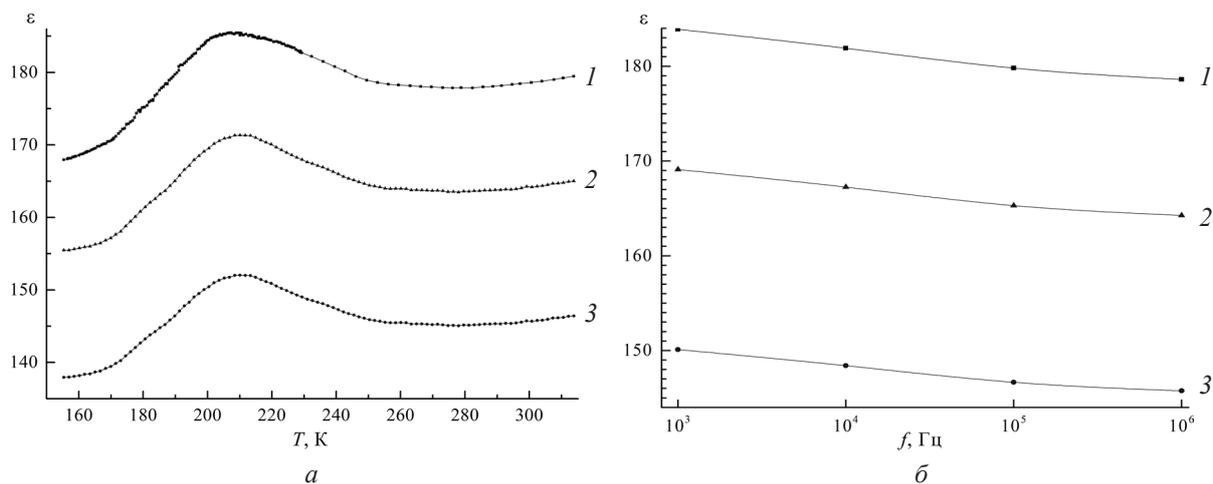


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов TiGaS_2 (кривая 1), $\text{TiGa}_{0,999}\text{Yb}_{0,001}\text{S}_2$ (кривая 2) и $\text{TiGa}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{S}_2$ (кривая 3): *a* – температурные зависимости на частоте 1 МГц; *б* – частотные зависимости при 300 К

рентгенографические или нейтронографические исследования кристаллической структуры в зависимости от температуры. Отметим, что легирование кристаллов TiGaS_2 кобальтом и иттербием приводит к небольшому сдвигу аномалии на кривой $\varepsilon = f(T)$ в область больших температур.

На рис. 2 показаны зависимости удельной электропроводности монокристаллов TiGaS_2 , $\text{TiGa}_{0,999}\text{Yb}_{0,001}\text{S}_2$ и $\text{TiGa}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{S}_2$, измеренные вдоль кристаллографического направления $[001]$, от температуры (*a*) и частоты (*б*). Как видим, значения σ с ростом температуры увеличиваются. Это обусловлено увеличением концентрации свободных носителей зарядов (проявление полупроводниковых свойств) и ростом подвижности доменных границ (проявление сегнетоэлектрических свойств) в результате повышения температуры. Видно, что, как и в случае с диэлектрической проницаемостью, наблюдается дисперсия электропроводности (рис. 2, *б*). С ростом частоты проводимость значительно увеличивается, что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. Легирование кристаллов TiGaS_2 кобальтом (1 %) и иттербием (0,1 %) приводит к некоторому увеличению электропроводности, при этом не оказывая заметного влияния на характер ее температурной зависимости (рис. 2, *a*).

На температурных зависимостях электропроводности можно выделить несколько участков, отличающихся наклоном. Это связано с преобладанием различных типов электропроводности при разных температурах. Используя закон Аррениуса $\sigma = \sigma_0 T^{-1} e^{-\frac{E_a}{kT}}$, где k – постоянная Больцмана, E_a – обобщенная энергия активации носителей, σ_0 – константа, пропорциональная концентрации и подвижности носителей заряда, были рассчитаны обобщенные энергии активации E_a на

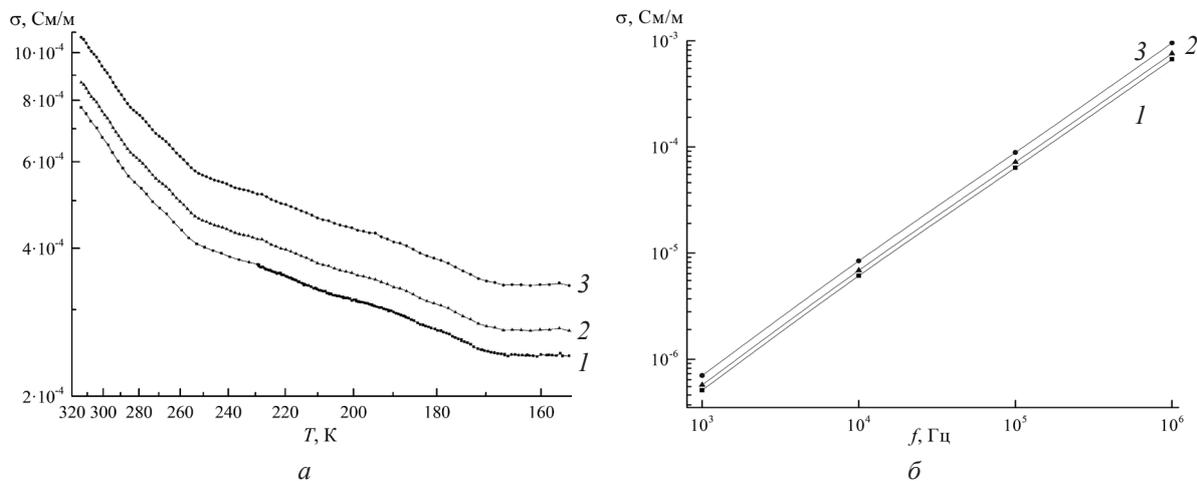


Рис. 2. Удельная электропроводность монокристаллов TiGaS_2 (кривая 1), $\text{TiGa}_{0,999}\text{Yb}_{0,001}\text{S}_2$ (кривая 2) и $\text{TiGa}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{S}_2$ (кривая 3): *a* – температурные зависимости на частоте 1 МГц; *б* – частотные зависимости при 300 К

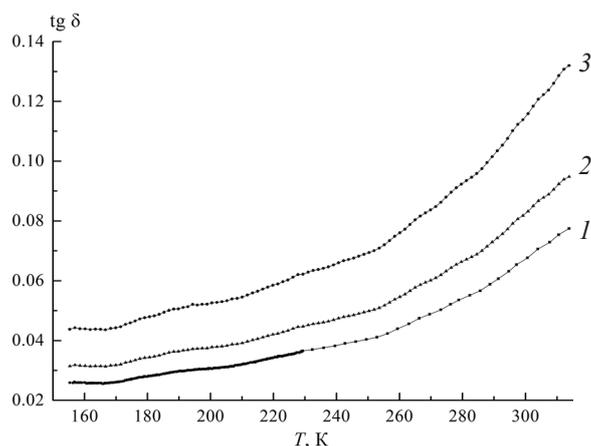


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла потерь монокристаллов TiGaS_2 (кривая 1), $\text{TiGa}_{0,999}\text{Yb}_{0,001}\text{S}_2$ (кривая 2) и $\text{TiGa}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{S}_2$ (кривая 3)

этих участках для частоты измерительного поля 1 МГц. Полученные значения энергии активации TiGaS_2 0,0133; 0,0397 и 0,101 эВ для областей температур меньше 165 К; $165 < T < 250$ К и больше 250 К соответственно неплохо согласуются с полученными теоретическими расчетами электронной структуры TiGaS_2 [13]. Следует отметить, что легирование кристаллов TiGaS_2 небольшим количеством кобальта и иттербия не приводит к заметному изменению энергий активации носителей заряда.

На основании измеренных значений диэлектрической проницаемости ϵ и удельной электропроводности σ был рассчитан тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0 \epsilon}$, где f – частота измерительного поля. На рис. 3 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов TiGaS_2 , $\text{TiGa}_{0,999}\text{Yb}_{0,001}\text{S}_2$ и $\text{TiGa}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{S}_2$ для частоты 1 МГц.

Видно, что коэффициент потерь возрастает с ростом температуры. Показано, что допирование кристаллов TiGaS_2 кобальтом (1 %) и иттербием (0,1 %) приводит к некоторому увеличению тангенса угла потерь.

Заключение. Приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости, удельной электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь монокристаллов TiGaS_2 , легированных кобальтом и иттербием, в зависимости от температуры и частоты измерительного поля. Выявлена дисперсия изученных свойств, а именно: с ростом частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а электропроводности – увеличиваются.

Показано, что легирование кристаллов TiGaS_2 кобальтом и иттербием приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и увеличению значений электропроводности.

На кривых температурной зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых кристаллов обнаружены аномалии в виде широких максимумов, свидетельствующие о наличии структурных превращений в них в области температур $\sim 170\text{--}250$ К.

На кривых $\sigma = f(T)$ кристаллов TiGaS_2 обнаружены участки с разным наклоном, что свидетельствует о наличии в них нескольких типов проводимости. Рассчитаны значения энергий активации для разных типов проводимости исследуемых кристаллов.

Литература

1. Delgado G. E., Mora A. J., Pérez F. V. et. al. // *Physica B: Condens. Matter*. 2007. Vol. 391, N 2. P. 385–388.
2. Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C. et. al. // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 26, N 6. P. 3211–3221.
3. Плющ О. Б., Шелег А. У. // *Кристаллография*. 1999. Т. 44, № 5. С. 873–877.
4. Боровой Н. А., Гололобов Ю. П., Исаенко Г. Л. и др. // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51, № 11. С. 2229–2232.
5. Шелег А. У., Плющ О. Б., Алиев В. А. // *Физика твердого тела*. 1994. Т. 36, № 1. С. 226–230.
6. McMorow D. F., Cowley R. A., Hatton P. D. et. al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. Vol. 2, N 16. P. 3699.
7. Крупников Е. С., Абуталыбов Г. И. // *Физика твердого тела*. 1992. Т. 34, № 9. С. 2964–2966.
8. Мальсагов А. У., Кульбужиев Б. С., Хамхоев Б. М. // *Неорган. материалы*. 1989. Т. 25, № 2. С. 216–220.

9. *Açikgöz M.* // Tur. J. Phys. 2008. Vol. 32. P. 145–150.
10. *Мустафаева С. Н.* // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 6. С. 659–662.
11. *Karabulut O., Yilmaz K., Boz B.* // Cryst. Res. Technol. 2011. Vol. 46, N 1. P. 79–84.
12. *Kerimova É. M., Mustafaeva S. N., Asadov Y. G.* et. al. // Crystallogr. Rep. 2005. Vol. 50, N 1. P. S122–S123.
13. *Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y.* et. al. // Phys. Status Solidi A. 2006. Vol. 203, N 11. P. 2666–2669.

V. G. HURTAVY, A. U. SHELEG, S. N. MUSTAFAEVA, E. M. KERIMOVA

DIELECTRIC PROPERTIES OF Co- AND Yb-DOPED SINGLE CRYSTALS OF TlGaS₂

Summary

Electrical conductivity and dielectric properties of TlGaS₂, TlGa_{0,999}Yb_{0,001}S₂ and TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂ single crystals are investigated in the temperature range 150–320 K at the measuring field frequencies of 10³–10⁶ Hz. The values of generalized activation energy of charge carriers in these crystals are determined. It is shown that the absolute values of the characteristics studied increase with temperature. The temperature dependences of the dielectric constant of these crystals have revealed the anomalies in the form of wide peaks, indicating the presence of their structural changes at temperatures ~ 170–250 K. The dispersion of the dielectric properties of the single crystals under study is seen: with a frequency growth the dielectric constant values decrease, and electrical conductivity values increase. It is found that the cobalt and ytterbium doping of TlGaS₂ crystals decrease permittivity values and increase electrical conductivity values.