

УДК 621.315.592

ЧАСТОТНО-ЗАВИСИМЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛИТИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlGaS_2$

МУСТАФАЕВА С.Н.

Институт физики НАН Азербайджана

В переменных электрических полях частотой $5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$ Гц изучены диэлектрические характеристики слоистых монокристаллов $TlGaS_2$, интеркалированных ионами лития. Интеркалирование ионами лития приводило к модифицированию частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в $TlGaS_2 <Li^+>$ по сравнению с $TlGaS_2$. Диэлектрическая проницаемость $TlGaS_2 <Li^+>$ во всей изученной области частот изменялась от 25 до 30. Частотная зависимость проводимости $TlGaS_2 <Li^+>$ на переменном токе (σ_{ac}) в широкой области частот $5 \cdot 10^4 \div 10^7$ Гц подчинялась закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, свидетельствующему о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Для образца $TlGaS_2 <Li^+>$ определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми: $N_F = 4.4 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, значение которой было в два раза больше, чем в $TlGaS_2$. Значение среднего времени прыжка в $TlGaS_2 <Li^+>$ составляло $\tau = 0.33$ мкс и было в ~ 6 раз меньше, чем в $TlGaS_2$. Вычислено также среднее расстояние прыжков в $TlGaS_2 <Li^+>$, которое было равно $R = 90 \text{ \AA}$. При высоких частотах $f > 10^7$ Гц в образцах $TlGaS_2 <Li^+>$ имела место квадратичная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^2$, обусловленная оптическими переходами.

Монокристаллы $TlGaS_2$ относятся к классу слоистых широкозонных ($E_g = 2.6 \text{ эВ}$ при 300 К) полупроводников с достаточно высоким электрическим сопротивлением ($\rho = 10^{10} \div 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К). Слоистые полупроводники отличаются тем, что их можно интеркалировать различными ионами, атомами, молекулами, а это позволяет управлять их физическими свойствами. В работах [1 – 4] нами сообщалось об интеркаливании монокристаллов $TlGaS_2$ ионами лития. Было изучено влияние интеркалирования литием на спектры оптического поглощения $TlGaS_2$ [2]. В [3] сообщалось о возникновении внутренней э.д.с. в монокристаллах $TlGaS_2$ за счет их интеркалирования. В [4] были изучены процессы зарядки и разрядки накопительных электрохимических ячеек на основе $LiCl - TlGaS_2$.

Цель настоящей работы – изучение влияния интеркалирования ионами лития на диэлектрические коэффициенты монокристаллов $TlGaS_2$.

Интеркалирование монокристаллов $TlGaS_2$ осуществляли методом тянущего электрического поля [5]. Этот метод успешно применялся для интеркалирования слоистых бинарных монокристаллов селенида галлия ионами различных металлов (Li, K, Na) [5,6]. В результате радиоизотопного анализа было установлено, что ионы всех перечисленных металлов хорошо внедряются в пространства между слоями структуры слоистого бинарного монокристалла селенида галлия. В данной работе в качестве интеркалянта для $TlGaS_2$ были использованы ионы лития (Li^+), позволяющие реализовать интеркаляцию без разрушения структуры монокристалла $TlGaS_2$ благодаря достаточно малому ионному радиусу ($r_{Li^+} = 0.68 \text{ \AA}$). Изготовленный образец монокристалла $TlGaS_2$ в виде прямоугольного параллелепипеда, имеющего верхний металлический (индиевый) электрод, помещали в стеклянную электрохимическую ячейку с интеркалянтом (0.5 мольный водный раствор соли $LiCl$) таким образом, чтобы нижняя грань образца $TlGaS_2$, перпендикулярная слоям, соприкасалась с поверхностью раствора $LiCl$. Электрохимическая ячейка содержала графитовый электрод, находящийся под нижней гранью образца $TlGaS_2$. К созданной электрохимической системе с образцом $TlGaS_2$ прикладывалось постоянное электрическое напряжение: минус – к индиевому контакту, напаянному на всю верхнюю грань образца $TlGaS_2$.

перпендикулярно к его слоям, плюс – к графитовому электроду. При этом электрическое поле было направлено вдоль слоев монокристалла $TlGaS_2$. Под действием электрического поля происходило внедрение ионов лития из раствора $LiCl$ в межслоевые пространства образца монокристалла $TlGaS_2$. При этом через созданную электрохимическую систему

/графитовый электрод // раствор $LiCl$ + монокристалл $TlGaS_2$ // индиевый электрод/ проходил электрический ток.

Оптимальный режим интеркалирования образцов $TlGaS_2$ в электрохимической системе задавался величиной плотности тока j (A/cm^2) и продолжительностью интеркалирования t (с) так, что степень интеркалирования $(j \cdot t)$ составляла $15 \div 20$ Кл/ cm^2 .

Результаты изучения электрических характеристик интеркалированных ионами лития монокристаллов $TlGaS_2$ свидетельствовали о том, что вследствие интеркалирования удельная проводимость образцов $TlGaS_2$ вдоль их С-оси увеличивалась. Так, если до интеркалирования удельная проводимость образца монокристалла $TlGaS_2$ при 300 К составляла $\sigma_{dc} = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при напряженности приложенного постоянного электрического поля $E = 3 \cdot 10^3 \text{ В/см}$, то после интеркалирования значение проводимости при той же напряженности и температуре увеличивалось примерно в 6 раз, т.е. составляло $\sigma_{dc} = 8.6 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Измерения диэлектрических коэффициентов монокристаллов $TlGaS_2$ и $TlGaS_2 <Li^+>$ выполнены на фиксированных частотах диапазона $5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$ Гц по резонансному методу с помощью куметра TESLA BM 560.

Образцы из монокристаллов $TlGaS_2$ и $TlGaS_2 <Li^+>$ были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна С-оси кристалла $TlGaS_2$. Толщина монокристаллических пластинок $TlGaS_2$ и $TlGaS_2 <Li^+>$ была равна $0.01 \div 0.05$ см.

В процессе электрических измерений образцы $TlGaS_2 <Li^+>$ помещались в специально сконструированную экранированную ячейку. Переменное электрическое поле прикладывалось поперек естественных слоев исследуемых монокристаллов $TlGaS_2 <Li^+>$. Амплитуда приложенного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики образцов. Все измерения проводились при 300 К.

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 пкФ. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пкФ, а по добротности $\pm 1.0 \div 1.5$ деления шкалы прибора.

На рис.1 представлены экспериментальные результаты изучения частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в монокристаллах $TlGaS_2$ (кривая 1) и $TlGaS_2 <Li^+>$ (кривая 2).

Как видно из рис.1 обе кривые зависимости $\text{tg}\delta(f)$ имеют две ветви: монотонно спадающую и возрастающую. Если в образцах $TlGaS_2$ до интеркалирования зависимость $\text{tg}\delta(f)$ спадала в частотной области $5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^6$ Гц, то в $TlGaS_2 <Li^+>$ монотонный спад $\text{tg}\delta$ продолжался вплоть до частоты $2 \cdot 10^7$ Гц, а при $f > 2 \cdot 10^7$ Гц $\text{tg}\delta$ возрастал примерно в 2.5 раза. Следует отметить, что в $TlGaS_2$ частотная дисперсия $\text{tg}\delta$ в области высоких частот была более ощутима; здесь возрастание $\text{tg}\delta$ по сравнению с минимальным его значением составляло 25, т.е. было на порядок выше, чем в интеркалированном образце $TlGaS_2 <Li^+>$.

В частотном диапазоне $5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$ Гц измерены также величины электрической емкости образцов. По измеренным значениям емкости при различных частотах рассчитаны значения диэлектрической проницаемости (ϵ) образцов. На рис. 2

приведены частотные зависимости ε для TlGaS_2 (кривая 1) и $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$ (кривая 2). Сколь-нибудь существенной дисперсии ε не наблюдалось во всем изученном диапазоне частот как для TlGaS_2 , так и для $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$.

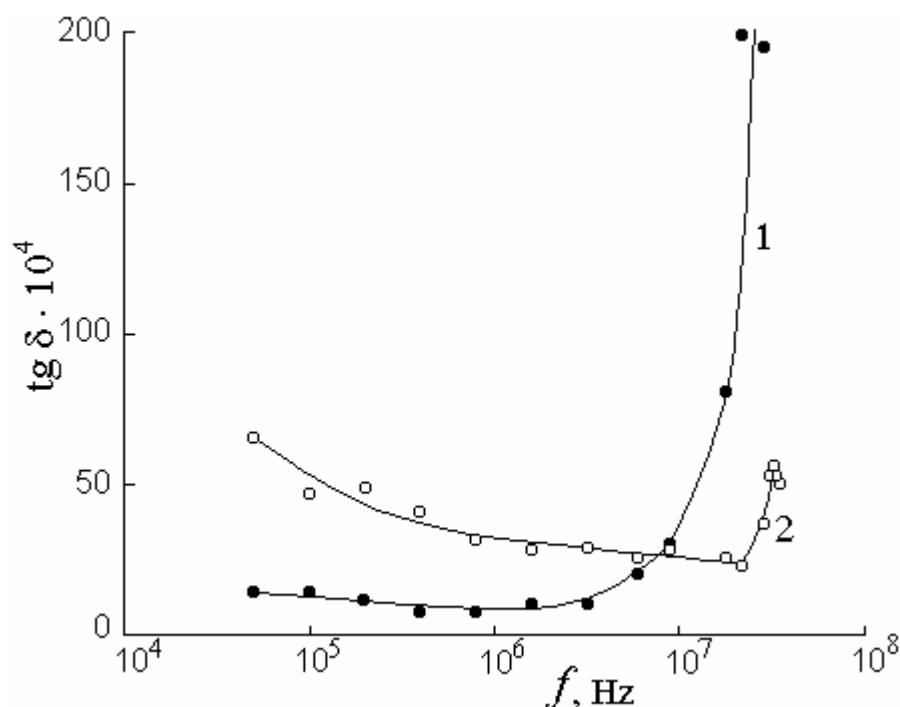


Рис.1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов TlGaS_2 (кривая 1) и $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$ (кривая 2) при температуре 300К.

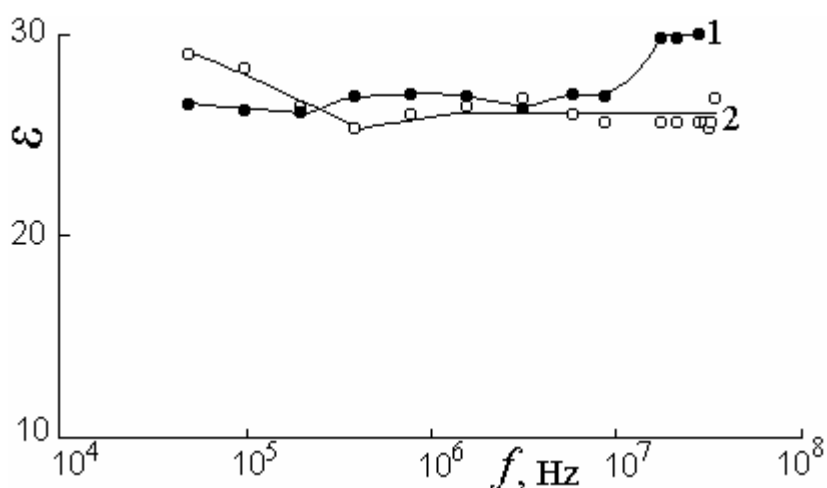


Рис.2. Зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов TlGaS_2 (кривая 1) и $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$ (кривая 2) от частоты при температуре 300 К.

На рис. 3 приведены результаты изучения частотной зависимости проводимости (σ_{ac}) монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$ при 300 К. В довольно широкой частотной области $5 \cdot 10^4 \div 10^7$ Гц наблюдался $f^{0.8}$ – закон для σ_{ac} образца $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$, а при $f > 10^7$ Гц имела место квадратичная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^2$. Для образца TlGaS_2 (кривая 1) участок $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ был намного короче, чем в $\text{TlGaS}_2 \langle \text{Li}^+ \rangle$ и охватывал область частот $5 \cdot 10^4 \div 10^6$ Гц, а при $f > 10^6$ Гц наблюдался длинный квадратичный участок $\sigma_{ac} \sim f^2$.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что при низких частотах σ_{ac} интеркалированного образца $TlGaS_2 <Li^+>$ более чем в 4 раза превышает σ_{ac} неинтеркалированного монокристалла $TlGaS_2$. По мере увеличения частоты эта разница постепенно уменьшается, и при частоте $f = 5 \cdot 10^6$ Гц обе кривые пересекаются. Далее, т.е. при $f > 5 \cdot 10^6$ Гц σ_{ac} интеркалированного образца $TlGaS_2 <Li^+>$ становится примерно в 4 раза меньше, чем неинтеркалированного.

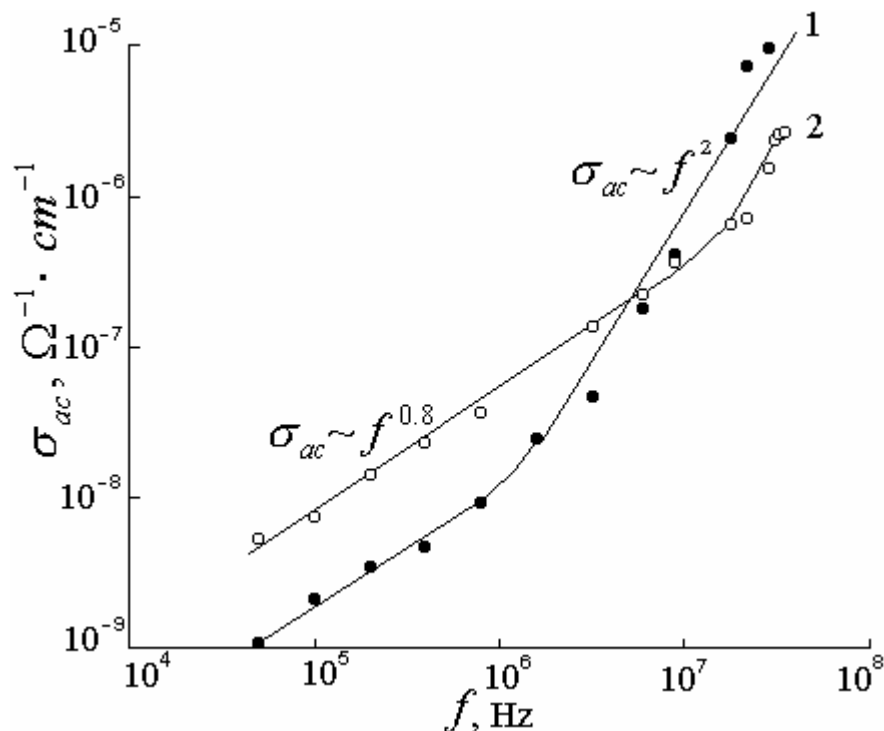


Рис.3. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов $TlGaS_2$ (кривая 1) и $TlGaS_2 <Li^+>$ (кривая 2) при комнатной температуре.

Полученная в широкой области частот зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми [7] монокристаллов $TlGaS_2 <Li^+>$. Ас-проводимость образца $TlGaS_2 <Li^+>$ по величине была значительно больше, чем проводимость на постоянном токе.

Для прыжкового переноса заряда на переменном токе в твердых телах известно следующее выражение [8]:

$$\sigma_{ac}(f) = (\pi^3/96)e^2 \cdot kTN_F^2 a^5 f [\ln(v_\phi/f)]^4, \quad (1)$$

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

Из выражения (1) вычислена плотность локализованных состояний на уровне Ферми по экспериментально найденным значениям проводимости $\sigma_{ac}(f)$ для $TlGaS_2 <Li^+>$. Полученное значение N_F в $TlGaS_2 <Li^+>$ составило $4.4 \cdot 10^{17}$ эВ⁻¹·см⁻³. Для радиуса локализации взято значение $a = 14 \text{ \AA}$ по аналогии со слоистым монокристаллом сульфида галлия [9]. В $TlGaS_2 <Li^+>$ значение для N_F в 2 раза превышало значение N_F , полученное для неинтеркалированного образца $TlGaS_2$. Из экспериментальной зависимости $\sigma_{ac}(f)$ определено значение среднего времени прыжка τ носителя заряда из одного локализованного состояния в другое в $TlGaS_2 <Li^+>$: $\tau = 0.33$ мкс, что значительно меньше, чем в $TlGaS_2$ ($\tau = 2$ мкс).

По формуле [7]:

$$R = (1/2\alpha) \cdot \ln(v_\phi/f) \quad (2)$$

вычислено среднее расстояние прыжков в $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$, которое составило $R = 90 \text{ \AA}$. Это значение в 6.5 раз больше среднего расстояния между центрами локализации носителей заряда ($a = 14 \text{ \AA}$).

Как было показано выше при частотах $f > 10^7$ Гц в образцах $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ зависимость $\sigma_{ac}(f)$ носила квадратичный характер. В [7] было показано, что такого типа зависимость $\sigma_{ac}(f)$ обусловлена оптическими переходами в полупроводниках и играет доминирующую роль при высоких частотах.

Таким образом, экспериментальные результаты изучения диэлектрических свойств монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ показали, что интеркалирование ионами лития TlGaS_2 приводит к изменению диэлектрических коэффициентов.

В таблице приведены вычисленные физические параметры для монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$.

Таблица

Параметры монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$, вычисленные из результатов изучения проводимости на переменном токе

Монокристалл	$\sigma_{dc}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $E = 3 \cdot 10^3 \text{ В/см}$	$\sigma_{ac}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $f = 2 \cdot 10^5 \text{ Гц}$	$N_F,$ $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$\tau,$ мкс	$R,$ \AA
TlGaS_2	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$2.12 \cdot 10^{18}$	2.0	103
$\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$	$8.6 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$4.4 \cdot 10^{18}$	0.33	90

Примечание: во 2-ом столбце таблицы приведены значения удельной проводимости монокристаллов TlGaS_2 и $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ на постоянном токе.

1. *С.Н.Мустафаева*. Изв. РАН. Неорган. материалы. 1994. Т.30. С.1033 – 1036.
2. *С.Н.Мустафаева, Д.А.Гусейнова, Э.М.Керимова, С.Б.Казымов, Н.З.Гасанов, А.И.Гасанов*. 3-я Международная научно-техническая конференция. МЭПП – 2001. Тезисы докладов. Баку–Сумгаит. 16–18 октября. 2001. С.89.
3. *S.N.Mustafaeva, V.A.Ramazanade, M.M.Asadov*. Materials Chemistry and Physics. 1995. V.40. N 2. P.142 –145.
4. *S.N.Mustafaeva*. Proceedings of First International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering. Baku. Azerbaijan. 23 – 25 April, 2002. P. 435 – 436.
5. *И.И.Григорчак, З.Д.Ковалюк, С.П.Юрценюк*. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981. Т.17. С.412.
6. *З.Д.Ковалюк, А.И.Середюк, К.Д.Товстюк*. Укр. физ. журнал. 1982. Т.27. С.1516.
7. *Н.Момм, Э.Дэвис*. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. 1974. 472 с.
8. *M.Pollak*. Phil. Mag.1971. V.23. P.519.
9. *V.Augelli, C.Manfredotti, R.Murri, R.Piccolo, L.Vasanelli*. L. Nuovo Cimento. 1977. B 38. N 2. P. 327.

LİTIUM İONLARI İLƏ İNTERKALASIYA OLUNMUŞ TlGaS_2 MONOKRİSTALININ DİELEKTRİK ƏMSALLARININ TEZLİKDƏN ASILLIQLARI

MUSTAFAYEVA S.N.

Litium ionları ilə interkalasiya olunmuş TlGaS_2 laylı monokristalının dəyişən elektrik sahəsində, $5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$ Herts tezlik intervalında, dielektrik xarakteristikaları tədqiq edilmişdir. TlGaS_2 ilə müqayisədə, litium ionları ilə interkalasiya olunmuş $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$

nümunənin dielektrik itkisinin tanqens bucağının tezlikdən asıllığı modifikasiya olunur. Göstərilən tezlik intervalında $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ nümunənin dielektrik nüfuzluğu 25-dən 30-a qədər artır. $5 \cdot 10^4 \div 10^7$ Herts tezlik intervalında $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ – nin keçiriciliyinin tezlikdən asıllığı dəyişən cərəyanda $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ qanununa tabe olur. Bu onunla izah olunur ki, $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ nümunəsində yükün köçürülməsi hoppanma mexanizmi ilə baş verir və bu proses nümunənin Fermi səviyyəsinin yaxınlığında lokalizə edilmiş enerji hallarına uyğun olur. Fermi səviyyəsinin yaxınlığında lokalizə olunmuş enerji hallarının sıxlığı hesablanmışdır: $N_F = 4.4 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$; bu qiymət TlGaS_2 – nin uyğun qiymətindən iki dəfə çoxdur. $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ nümunəsində yükün köçürülməsi prosesində hoppanmaların orta zamanı hesablanmışdır $\tau = 0.33 \text{ mks}$; bu qiymət TlGaS_2 – üçün olan qiymətdən ~ 6 dəfə azdır. Bu prosesdə $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ – də yük daşıyıcıların hoppanmalarının orta məsafəsi hesablanmışdır: $R = 90\text{E}$. Yüksək tezliklərdə $f > 10^7$ Herts qiymətlərində, $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ nümunəsində keçiricilik üçün $\sigma_{ac} \sim f^2$ kvadratik asıllığı müşahidə olunur ki, bu da optiki keçidlərlə əlaqələndirilir.

FREQUENCY-DEPENDENT DIELECTRIC COEFFICIENTS OF LITHIUM -INTERCALATED TlGaS_2 SINGLE CRYSTALS

MUSTAFAEVA S.N.

Dielectric characteristics of layer TlGaS_2 single crystals intercalated with lithium ions have been investigated in alternate electric fields at frequencies $f = 5 \cdot 10^4 \div 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Lithium-intercalation leads to modification of frequency dependence of loss tangent in $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ single crystals. Dielectric permittivity of $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$ single crystals is found to be from 25 to 30 in investigated frequency range. The ac-conductivity results, $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ in range $5 \cdot 10^4 \div 10^7$ Hz. It was established that hopping conduction near the Fermi level takes place in this frequency range. The density of localized states at the Fermi level was calculated for $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$:

$N_F = 4.4 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ (in TlGaS_2 single crystals $N_F = 2.12 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$). The mean time for phonon-assisted tunneling has been determined from our experimental results: $\tau = 0.33 \text{ } \mu\text{s}$. The hopping distance has been calculated for $\text{TlGaS}_2 <\text{Li}^+>$: $R = 90\text{Å}$. For frequencies above 10^7 Hz $\sigma_{ac}(f)$ increases quadratically, i.e. $\sigma_{ac} \sim f^2$. Such conduction is caused by optical transitions.