

Диэлектрические свойства слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле

Н. Н. Нифтиев^{a,*}, А. О. Дашдемиров^{a,**}, Ф. М. Мамедов^{b,***}, М. Б. Мурадов^{c,****}

^aАзербайджанский государственный педагогический университет,
г. Баку, Az-1000, Азербайджан,

*e-mail: namiq7@bk.ru, **e-mail: arzu.dashdemirov@adpu.edu.az

^bИнститут катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана,
г. Баку, Az-1143, Азербайджан, ***e-mail: faiqmammadov@mail.ru

^cБакинский государственный университет, г. Баку, Az-1148, Азербайджан, ****e-mail: m bmuradov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2022

После доработки 09.12.2022

Принята к публикации 17.02.2023

Приводятся результаты исследований частотных и температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в монокристаллах MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле. Установлено, что основным видом диэлектрических потерь в монокристаллах MnGaInSe_4 в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность, а проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. Определены энергии активации носителей тока монокристаллов. Установлено, что действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости претерпевают значительную дисперсию, носящую релаксационный характер.

Ключевые слова: MnGaInSe_4 , переменный ток, частота диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, зонно-прыжковый механизм, энергия активации

УДК 537.855.621.315.592.3

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.61>

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие полупроводниковой электроники стимулирует подробное изучение новых свойств уже известных веществ, а также поиск и исследование новых полупроводниковых материалов, отвечающих современным требованиям. В этом плане вызывают интерес тройные соединения типа $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$ ($A - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $B - \text{Ga, In}$; $X - \text{S, Se, Te}$), содержащие элементы с незаполненными d -оболочками, которые в последние годы стали объектом многих исследований из-за необычного сочетания полупроводниковых и магнитных свойств [1–17]. Особенности электронной структуры, характер и тип химической связи в соединениях $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$ позволяют предвидеть перспективы широкого использования указанных материалов в полупроводниковой электронике. Эти соединения перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем. На основе этих материалов созданы фоточувствительные структуры [13–15], в результате на базе кристаллов FeIn_2Se_4 получены гетеропереходы [16], из соединений FeIn_2S_4 синтезирован нанокристалл [17]. В [18] при соотношении 1:1 гексагональной структуры MnIn_2Se_4 (простран-

ственная группа $R3m$) и тетрагональной структуры MnGa_2Se_4 (пространственная группа $I4$) получены новые слоистые полупроводники состава MnGaInSe_4 и исследована кристаллическая структура.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований диэлектрических характеристик слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы MnGaInSe_4 были получены методом Бриджмена. С помощью рентгенографии установлено, что монокристаллы кристаллизуются в тригональной сингонии с параметрами решетки: $a = 3,9812(4) \text{ \AA}$, $c = 12,9904(1) \text{ \AA}$, $V = 178,32(4) \text{ \AA}^3$, $z = 1$, пр. гр. $R3m1$ [19]. Для измерения диэлектрических свойств из пластинок монокристаллов толщиной $\sim 0,3$ мм нанесением серебряной пасты были изготовлены конденсаторы, которые помещались в криостат, регулируемый в интервале температур от 293 до 400 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,5$ К. Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (частоты $25 - 10^6$ Гц).

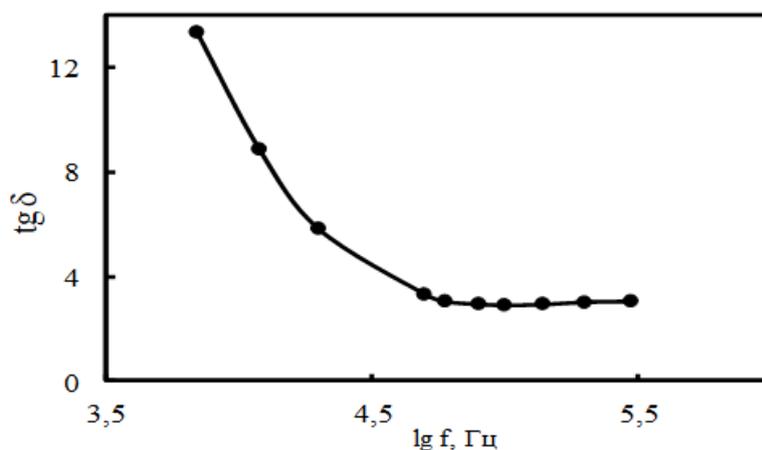


Рис. 1. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при температуре 301 К для монокристаллов MnGaInSe_4 .

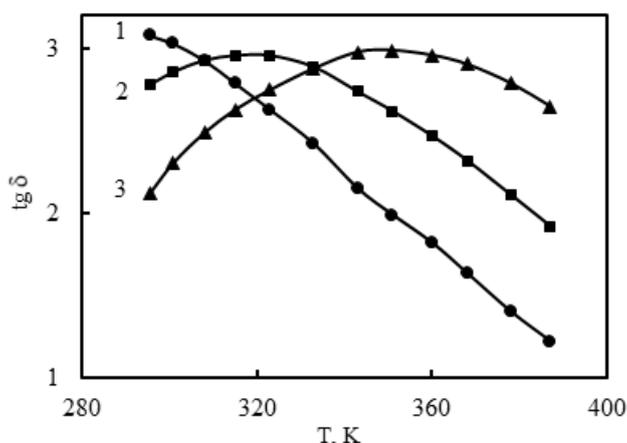


Рис. 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры при различных значениях частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 . f , Гц: 1 – 2×10^5 ; 2 – 5×10^5 ; 3 – 10^6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) при температуре 301 К для монокристалла MnGaInSe_4 . Известно, что в диэлектрике и в полупроводнике диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая превращается в тепло. Одним из механизмов превращения в диэлектриках электрической энергии в тепловую является электропроводность. В кристалле свободные электроны получают энергию от электрического поля, и, перемещаясь, создают электрический ток и на пути своего свободного пробега теряют энергию при взаимодействиях с атомами и молекулами диэлектрика.

Известно, что в случае параллельного соединения C_R и R тангенс угла диэлектрических потерь описывается соотношением [20]:

$$\text{tg}\delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{I}{\omega C_R R} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0 \omega}, \quad (1)$$

где C_R – емкость; R – сопротивление образца; I_a – активный ток; I_r – реактивный ток,

$\omega = 2\pi f$ – частота; σ – электропроводность; ϵ_0 – электрическая постоянная, так как электропроводность дает значительный вклад в $\text{tg}\delta$ при высоких температурах и низких частотах [20]. Из рис. 1 видно, что при температуре 301 К $\text{tg}\delta$ уменьшается с частотой по гиперболическому закону. Указанное уменьшение $\text{tg}\delta$ свидетельствует о том, что основным видом диэлектрических потерь в монокристаллах MnGaInSe_4 в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность [21].

На рис. 2 показаны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при различных значениях частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 . Из этого следует, что при частоте 2×10^5 Гц с ростом температуры наблюдается уменьшение $\text{tg}\delta$. При частотах 5×10^5 Гц и 10^6 Гц тангенс угла диэлектрических потерь начиная с температуры 295,5 К с ростом температуры увеличивается и наблюдается максимум, потом $\text{tg}\delta$ уменьшается. Для определения высоты потенциального барьера (ΔE), преодолеваемого электронами, в работе [20] используется следующее выражение:

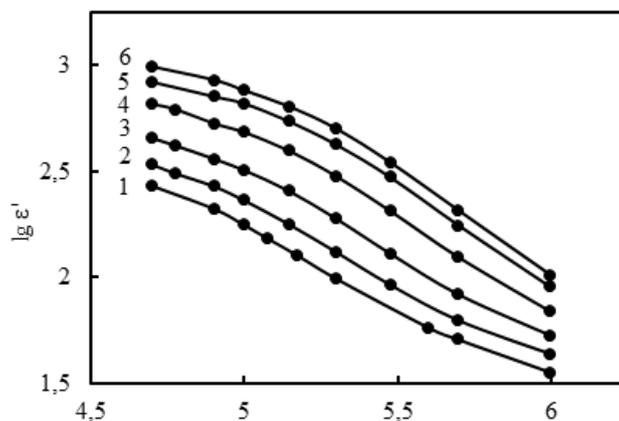


Рис. 3. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости MnGaInSe_4 от частоты измерений при различных температурах T , К: 1 – 295,5; 2 – 308; 3 – 323; 4 – 343; 5 – 360; 6 – 368.

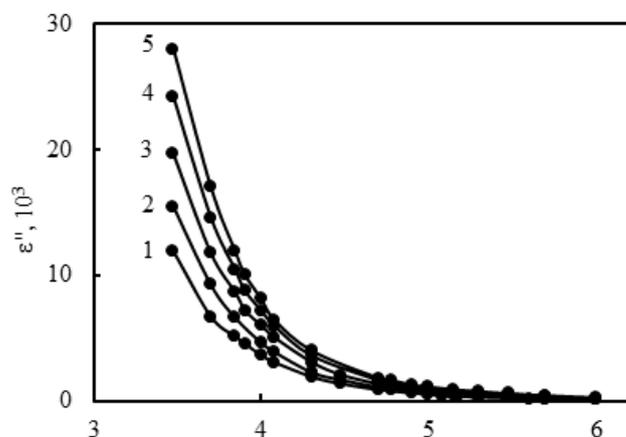


Рис. 4. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости MnGaInSe_4 от частоты измерений при различных температурах T , К: 1 – 295,5; 2 – 308; 3 – 323; 4 – 343; 5 – 360.

$$\Delta E = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, температуры T_1 и T_2 на частотах ω_1 и ω_2 имеют максимумы $\text{tg}\delta$. С использованием экспериментальных данных при помощи (2) определена энергия потенциального барьера, значение которой равно 0,16 эВ.

Перестроенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты для монокристалла MnGaInSe_4 показана на рис. 3. Установлено, что в температурном интервале 295,5–368 К на частотах 5×10^4 – 10^6 Гц значение ϵ' изменяется в пределах 40–1000. Видно, что частотная зависимость ϵ' претерпевала значительную дисперсию. При исследуемых температурах действительная часть диэлектрической проницаемости вначале с ростом частоты медленно уменьшается, а начиная с частоты $1,5 \times 10^5$ Гц ϵ' уменьшается быстрее. Видно, что с ростом температуры наблюдается возрастание ϵ' , которое связано с увеличением концентрации дефектов с повышением температуры [22].

Известно, что величина $\epsilon'' = \epsilon' \times \text{tg}\delta$ характеризует мощность потерь – количество теплоты,

выделяемое в единице объема диэлектрика за единицу времени [20]. На рис. 4 приведены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') от частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 при различных температурах. Видно, что в частотном интервале 3×10^3 – 10^6 Гц с ростом частоты зависимости имеют монотонно спадающий характер. Мнимая часть диэлектрической проницаемости претерпевала существенную дисперсию, уменьшаясь почти в 100 раз при увеличении частоты. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение мнимой части диэлектрической проницаемости с частотой свидетельствует о релаксационной дисперсии [21] в монокристалле MnGaInSe_4 .

На рис. 5 приведены температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 при различных частотах. Видно, что с ростом частоты наблюдается уменьшение ϵ'' . При низких частотах (кривые 1–4) зависимость $\lg \epsilon'' \sim 1/T$ состоит из двух прямых с различными наклонами. По наклонам этих зависимостей определены энергии активации, значения которых в низкотемпературной области почти одинаковые – 0,14 эВ, а в высокотемпературной области – изменяются в интервале 0,02–0,11 эВ.

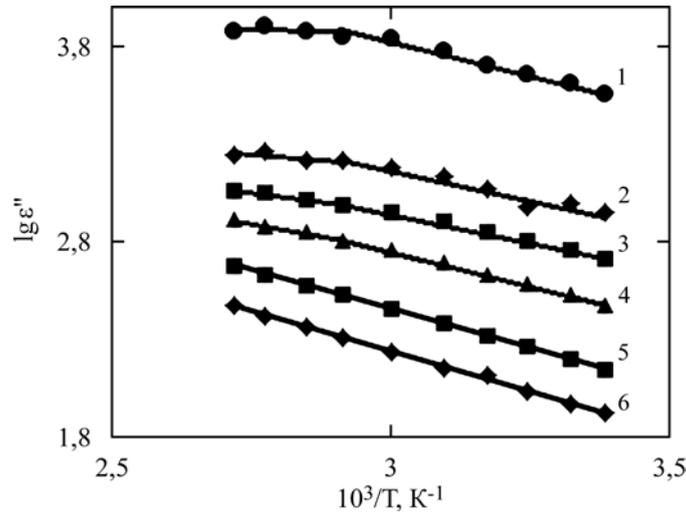


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов MnGaInSe_4 на частотах f , Гц: 1 – 10^4 ; 2 – 5×10^4 ; 3 – 10^5 ; 4 – 2×10^5 ; 5 – 5×10^5 ; 6 – 10^6 .

При более высоких частотах (кривые 5 и 6) выявляется один прямой наклон. По наклону этой зависимости определена энергия активации, значение которой равно 0,16 эВ. Следует отметить, что уровни с энергией 0,16 эВ обнаруживаются также из формулы (2). Из этого следует, что величина энергии активации есть функция частоты. Зависимость энергии активации от частоты можно объяснить с помощью прыжкового механизма [23]. Также известно, что в монокристаллах MnGaInSe_4 температурная зависимость электропроводности обладает активационным характером [24]. Значит, в соединении MnGaInSe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковыми механизмами.

Известно, что уравнения Дебая для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости определяются следующими выражениями [25]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \times \omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (4)$$

Как следует из (3) и (4), температурная зависимость ε' и ε'' будет определяться температурной зависимостью времени релаксации (τ) и электропроводностью (σ) материала. Частотные зависимости ε' и ε'' будут зависеть от механизма проводимости (так как если в случае зонного механизма $\sigma \neq \sigma(\omega)$, то при прыжковом механизме проводимости $\sigma = \sigma(\omega)$).

Теперь качественно рассмотрим температурную и частотную зависимости ε' и ε'' . Предположим, что имеем дело с плохо проводящим полупроводником. Тогда в низкочастотной области ($\omega \tau \ll 1$) из (3) и (4) получим:

$$\varepsilon' = \varepsilon_s = \text{const}, \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \times \omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau. \quad (6)$$

Как следует из (5), в низкочастотной области действительная часть диэлектрической проницаемости (ε') постоянна и равна статической проницаемости ε_s . Мнимая часть проницаемости при этом с увеличением частоты в целом должна уменьшаться (благодаря первому члену в (6)).

Поскольку ε'' содержит в себе σ и τ и эти величины для диэлектриков зависят от температуры, а σ также и от частоты, то вид дисперсионной кривой в случаях зонного и перескокового механизмов будет различным. В частности, если в сквозной проводимости доминирующим является зонный механизм, то в силу того, что $\sigma \neq \sigma(\omega)$, $\sigma \sim \exp(-\Delta E_\sigma / kT)$ и $\tau \sim \exp(\Delta E_\mu / kT)$, из (6) получим:

$$\varepsilon'' \approx \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \times \omega \exp\left(\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right). \quad (7)$$

Согласно (7) в низкочастотной области с увеличением частоты мнимая часть диэлектрической проницаемости в целом будет уменьшаться.

В случае перескокового механизма проводимости $\sigma \sim \omega^s$. Поэтому из (7) получим:

$$\varepsilon'' \approx \frac{1}{\varepsilon_0 \omega^{1-s}} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + \tau_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \exp\left(\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right). \quad (8)$$

Как видно, в низкочастотной области температурная и частотная зависимости ε'' плохо

проводящего полупроводника в случаях зонного и перескокового механизмов подобны друг другу. На рис. 4 видно, что в исследуемых температурах мнимой части диэлектрическая проницаемость монокристаллов MnGaInSe_4 уменьшается обратно пропорционально частоте, а при исследуемых частотах с повышением температуры ϵ'' растет экспоненциально (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные и частотные зависимости $\text{tg}\delta$, ϵ' , ϵ'' в монокристаллах MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле. Определены экспериментальные их значения. Установлено, что основным видом диэлектрических потерь в этих монокристаллах в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность, а проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. Определена энергия активации носителей тока. Установлено, что диэлектрические проницаемости (ϵ' , ϵ'') претерпевали значительную дисперсию, носящую релаксационный характер.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Hwang, Y., Choi, J., Ha, Y., Cho, S., et al., Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2S_4 , *Curr. Appl. Phys.*, 2020, vol. 20, p. 212.
- Kim, H., Liu, X., Kim, M., Cho, Y., et al., Layer-dependent band structure of ternary metal chalcogenides: thickness-controlled hexagonal FeIn_2S_4 , *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03146>
- Zeng, C. and Hu, Y., Hydrothermal synthesis of a $\text{CoIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctional photocatalyst with enhanced photocatalytic H_2 evolution activity under visible light illumination, *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, no. 50, 505711. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb72c>
- Yang, J., Zhou, Z., Fang, J., Wen, H., et al., Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor MnIn_2S_4 , *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, 222101. <https://doi.org/10.1063/1.5126233>
- Myoung, B.R., Lim, J.T. and Kim, C.S., Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 , *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 438, no. 15, p. 121.
- Hou, W., Xiao, Y. and Han, G., An interconnected ternary MIn_2S_4 (M=Fe, Co, Ni) thiospinel nanosheet array: a type of efficient platinum-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Angewandte Chemie*, 2017, vol. 129, p. 9274. <https://doi.org/10.1002/ange.201705399>
- Shi Y., Wang Y. and Wu L., Hexagonal MIn_2S_4 (M = Mn, Fe, Co): Formation and phase transition, *J. Phys. Chem. C*. 2013, vol. 117, no. 39, p. 20054. <https://doi.org/10.1021/jp407067d>
- Боднар, И.В., Федотова, Ю.А., Новикова, М.А., Выращивание и исследование методами рентгенографии и ЯГР спектроскопии кристаллов твердых растворов системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{S}_3$, *Георг. мат.*, 2011, т. 47, № 2, с. 156.
- Боднар, И.В., Викторов, И.А., Павлюковец, С.А., Выращивание, структура и анизотропия теплового расширения монокристаллов соединения FeIn_2S_4 , *Георг. мат.*, 2010, т. 46, № 6, с. 681.
- Takubo, K., Mizokawa, T., Nambu, Y. and Nakatsuji, S., Electronic structure study of triangular lattices in FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 : Photoemission spectroscopy and Hartree-Fock calculations, *Phys. Rev. B.*, 2009, vol. 79, no. 13, 134422.
- Sagredo, V., Morón, M., Betancourt, L. and Delgado, G., Antiferromagnetic versus spin-glass like behavior in MnIn_2S_4 , *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, vol. 312, no. 2, p. 294.
- Нифтиев, Н.Н., Тагиев, О.Б., Термостимулированные токи в монокристаллах MnGaInS_4 , *Георг. мат.*, 2003, т. 39, № 6, с. 576.
- Боднар, И.В., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn_2S_4 : создание и свойства, *ФТП*. 2009, т. 43, № 11, с. 1549.
- Боднар, И.В., Павлюковец, С.А., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе, *ФТП*, 2009, т. 43, № 11, с. 1553.
- Боднар, И.В., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Ложкин Д.В., Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x - (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе, *ФТП*, 2011, т. 45, № 7, с. 941.
- Ковалюк, З.Д., Катеринчук, В.Н., Нетяга, В.В., Заслонкин, А.В., Гетеропереход на основе кристалла FeIn_2S_4 , полученного методом Бриджмена, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2007, № 5, с. 43.
- Kim, H., Tiwari, A.P., Hwang, E., Cho, Y., et al., FeIn_2S_4 nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material for ambipolar field-effect transistors, *Advanced Science*, 2018, vol. 5, no. 7, 1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
- Mammadov, F.M., Aliyeva, M.Kh., Amiraslanov, I.R. and Niftiyev, N.N., Synthesis and crystal structure of the MnGaInSe_4 compound, *Azerb. Chem. J.*, 2017, no. 4, p. 69.
- Batistony, C., Gastaldi, L., Mattoigno, G., Simeone, M., et al., Structural and magnetic properties of layer compounds: CoGaInS_4 , *Solid State Commun.*, 1987, vol. 61, p. 43.
- Поплавко, Ю.М., *Физика диэлектриков*, Киев: Вища школа, 1980. 400 с.

21. Пасынков, В.В., Сорокин, В.С., *Материалы электронной техники*. М.: Лань, 2001. 368 с.
22. Нифтиев, Н.Н., Мамедов, Ф.М., Мурадов, М.Б., Электрические свойства слоистых монокристаллов FeIn_2Se_4 на переменном токе, *ФТП*, 2008, т. 42, № 3, с. 268.
23. Мотт, Н., Дэвис, Э., *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.
24. Нифтиев, Н.Н., Мамедов, Ф.М., О.Б., Мурадов, М.Б., Электропроводность монокристаллов MnGaInSe_4 на переменном токе, *Письма в ЖТФ*, 2020, т. 46, № 11, с. 19. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.11.49493.18241>
25. Орешкин, П.Г., *Физика полупроводников и диэлектриков*, М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

Summary

The results of the studies of the frequency and temperature dependences of the dielectric loss tangent, the real and imaginary parts of the permittivity in MnGaInSe_4 single crystals in an alternating electric field are presented. It was found that the main type of dielectric losses in MnGaInSe_4 single crystals in the frequency range $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Hz are electrical conductivity losses and the conductivity is characterized by the band-hopping mechanism. The activation energies of current carriers of single crystals are determined. It was found that the real and imaginary parts of the permittivity underwent significant dispersion, which was of a relaxation nature.

Keywords: MnGaInSe_4 , alternating current, frequency, dielectric loss, permittivity, zone hopping mechanism, activation energy