

## Импеданс полупроводниковых клатратов



А.В. Якимчук, Ю.В. Заикина, Л.Н. Решетова, Л.И. Рябова,  
Д.Р. Хохлов, А.В. Шевельков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия  
E-mail: mila@mig.phys.msu.ru

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Исследованы температурные и частотные зависимости компонент полного импеданса керамических образцов клатратов переменного состава  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  в диапазоне частот от 20 до  $10^6$  Гц при температурах от 4,2 до 200 К. Проводимость образцов, измеренная в статическом режиме при температурах от 4,2 до 300 К, характеризуется наличием активационного участка с энергией, монотонно возрастающей с 18 до 77 мэВ по мере увеличения содержания брома. Исследование импеданс-спектров проведено графоаналитическим методом. В качестве аппроксимирующей эквивалентной схемы был рассмотрен  $RC$ -контур, емкость которого зависит от частоты. Показано, что при понижении температуры ниже 75 К и повышении частоты выше 150 кГц емкостной вклад в проводимость резко убывает. Наблюдаемые диэлектрические аномалии связываются с существенным вкладом межзеренных границ в комплексную проводимость.

Досліджено температурні й частотні залежності компонентів повного імпедансу керамічних зразків клатратів змінного складу  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  у діапазоні частот від 20 до  $10^6$  Гц при температурах від 4,2 до 200 К. Провідність зразків, обмірювана в статичному режимі при температурах від 4,2 до 300 К, характеризується наявністю активаційної ділянки з енергією, що монотонно зростає з 18 до 77 меВ в міру збільшення змісту бром. Дослідження імпеданс-спектрів проведено графоаналітичним методом. У якості апроксимуючої еквівалентної схеми було розглянуто  $RC$ -контур, ємність якого залежить від частоти. Показано, що при зниженні температури нижче 75 К й підвищенні частоти вище 150 кГц ємнісної внесок у провідність різко убаває. Спостережувані діелектричні аномалії пов'язуються з істотним внеском міжзерених границь у комплексну провідність.

PACS: 71.20.Nr Полупроводниковые соединения;  
72.20.-i Явления проводимости в полупроводниках и диэлектриках;  
72.80.-r Проводимость конкретных материалов.

Ключевые слова: клатраты, импеданс, межзеренные границы.

### Введение

Клатраты представляют собой класс супрамолекулярных соединений с трехмерной каркасной структурой, в полостях которой заключены изолированные атомы (гости), не образующие ковалентных связей с каркасом [1]. Перенос заряда определяется структурой и свойствами каркаса, а гостевые атомы обеспечивают устойчивость каркаса и определяют пространственную структуру полостей. Основное перспективное применение полупроводниковых клатратов связано с

созданием новых термоэлектрических материалов [2]. Среди многообразных клатратных структур имеются соединения, которые по характеру температурной зависимости сопротивления относят к полупроводникам, в частности  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  классифицирован как узкозонный полупроводник [3,4]. Однако проводимость керамических образцов, которыми являются клатраты, может определяться не только характером энергетического спектра, но и наличием межзеренных границ. Исследование полного импеданса позволяет получить дополнительную информацию о механизмах

проводимости в керамике и оценить вклад межзеренных границ в проводимость образца.

### Образцы и методика эксперимента

Состав исследованных клатратов выбирался с учетом квантово-химических расчетов зонной структуры. Образцы синтезированы двухстадийным отжигом стехиометрической смеси  $\text{Sn} + \text{P} + \text{SnBr}_2 + \text{SnI}_4$  с последующим ее прессованием. Состав и строение образцов определены с помощью энергодисперсионного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа [3]. Структура клатрата  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  показана на рис. 1. Каркас образован 12-гранными пентагональными додекаэдрами и имеющими несколько больший размер 14-гранными тетракайдекаэдрами. Тетракайдекаэдры соединены друг с другом гексагональными гранями и образуют систему непересекающихся каналов, в которую внедрены изолированные друг от друга додекаэдры. В вершинах клатратообразующих полиэдров расположены атомы олова и фосфора, в полостях каркаса находятся атомы йода и брома; дробный индекс в химической формуле соответствует наличию вакансий в каркасе в позициях атомов фосфора.

Исследованные образцы имели размеры  $1 \times 1 \times 4$  мм. Контакты наносились серебряной пастой. Измерения проводимости в статическом режиме проведены с использованием потенциальных контактов. Измерения на переменном токе проведены как с контактов на торцах образца, так и со специально нанесенных

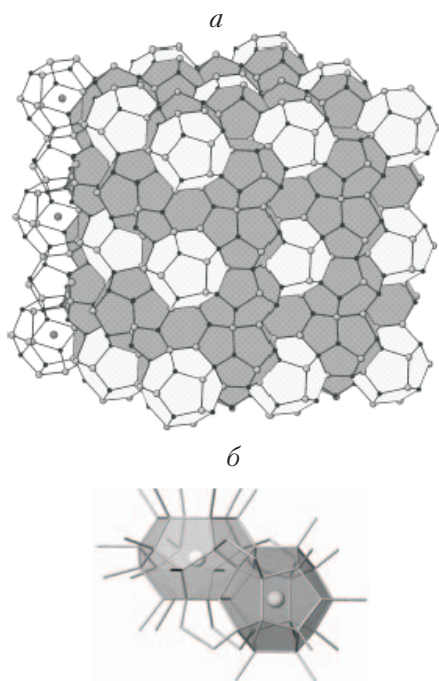


Рис. 1. Полиэдрическое строение клатрата  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ : каркас (а); два типа полостей каркаса (б).

на образец контактных полос, расположенных на разных расстояниях. Это позволило оценить величину контактных сопротивлений двумя независимыми способами: из статических вольт-амперных характеристик, полученных с токовых и потенциальных контактов, и с помощью анализа импеданс-спектров, полученных с контактов, расположенных на разных расстояниях. Во всем диапазоне температур и электрических полей до 1 В вольт-амперные характеристики линейные. В области температур  $T < 200$  К контактное сопротивление мало по сравнению с сопротивлением образца. Измерения на переменном токе, проведенные с использованием токовых контактов, осуществлялись именно в этом диапазоне температур.

Частотные и температурные зависимости компонент полного импеданса  $Z = Z' - jZ''$  изучались при частотах опорного сигнала от 20 до  $10^6$  Гц в диапазоне температур от 4,2 до 200 К. Измерения на переменном токе проводились с помощью автоматизированной установки на базе измерителя LCR QuadTech 1920.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные в статическом режиме температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  исследованных образцов показаны на рис. 2. В области температур  $T > 25$  К проводимость образцов имеет активационный характер. Энергии активации  $E_A$  рассчитывались с использованием соотношения  $\rho \sim \exp(E_A/kT)$ . По мере увеличения содержания брома в клатрате значения энергий активации монотонно возрастают от 18 до 77 мэВ. Наличие корреляции между значениями энергии активации и составом клатрата может быть связано с тем, что атомы галогенов, использованные в качестве гостей, имеют разные ионные радиусы и замещение атомов влияет на степень деформации каркаса. Однако во-

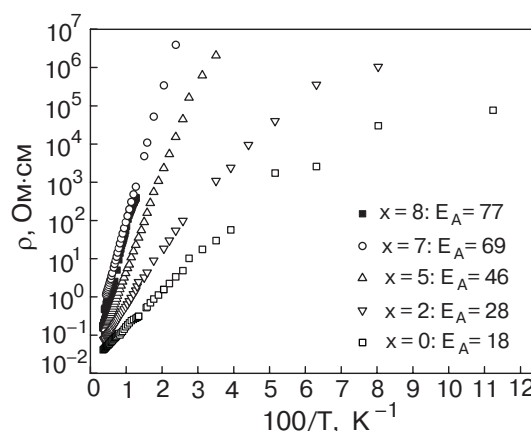


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ . Значения энергии активации  $E_A$  приведены в мэВ.

прос о том, являются ли полученные энергии активации характеристикой энергетического спектра самой каркасной структуры, не имеет однозначного ответа, поскольку нельзя исключить возможность формирования барьеров Шоттки на межзеренных границах керамических образцов.

На рис. 3 показан характерный вид частотных зависимостей действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  частей импеданса для клатратов разного состава при температуре  $T = 77$  К. В наиболее высокоомных образцах с  $x = 7$  и 8 наблюдается выраженная зависимость  $Z'$  и  $Z''$  от частоты  $f$  в области частот свыше  $10^4$  Гц. Указанный частотный диапазон не может отвечать ни одному из возможных типов решеточной поляризации. Наиболее вероятной причиной наблюдения столь низкочастотных диэлектрических аномалий могут быть процессы, связанные с наличием межзеренных границ в керамической структуре на основе клатратов. Для определения механизмов, ответственных за низкочастотную поляризацию, был проведен анализ импеданс-спектров (зависимостей  $Z'$  от  $Z''$ ) для этих образцов. Вид импеданс-спектров показан на рис. 4. В области низких частот импеданс-спектр образцов с  $x = 7$  представляет собой дугу окружности, центр которой сдвинут по оси  $Z'$ . Эквивалентной схемой

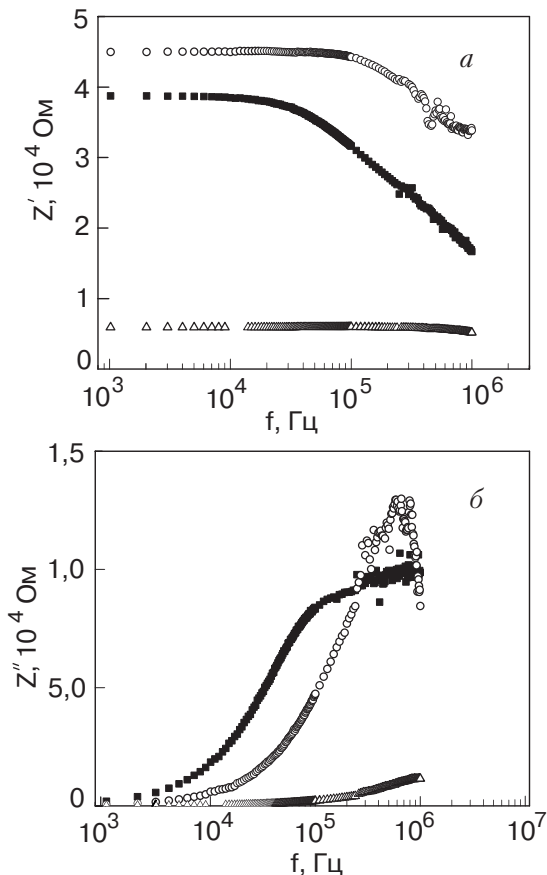


Рис. 3. Частотные зависимости действительной  $Z'$  (а) и мнимой  $Z''$  (б) частей импеданса клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  при  $T = 77$  К:  $x = 5$  ( $\Delta$ ); 7 ( $\circ$ ); 8 ( $\blacksquare$ ).

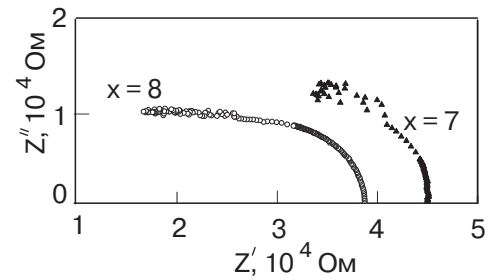


Рис. 4. Импеданс-спектр клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  при  $T = 77$  К.

такого спектра является параллельный  $RC$ -контур, включенный последовательно с некоторым дополнительным контуром (или сопротивлением). То, что при изменении расстояния между контактами наблюдается пропорциональное изменение величины  $Z'(f=0)$ , указывает на отсутствие заметного влияния контактных сопротивлений на полученные данные. Для образца с  $x = 8$  импеданс-спектр существенно отличается от полуокружности в области  $f > 150$  кГц. Аппроксимировать подобный импеданс-спектр контуром с фиксированными параметрами  $R$  и  $C$  нельзя. Поскольку экспериментальной информации о наличии дополнительных контуров в рассматриваемом диапазоне частот нет, анализ полученных данных был проведен в рамках предположения о частотной зависимости параметров параллельного  $RC$ -контюра, для расчета которых были использованы соотношения

$$R = Z' \left( 1 + \left( \frac{Z''}{Z'} \right)^2 \right), \quad C = \frac{Z''}{Z' \omega R}, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$ .

Частотные зависимости рассчитанной из  $Z'(f)$  и  $Z''(f)$  приведенной емкости  $C/C_0$  ( $C_0 = \epsilon_0 S/d$  — геометрическая емкость образца,  $S$  — площадь контактных площадок,  $d$  — расстояние между ними,  $\epsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость) для образцов состава  $x = 7$  и 8 показаны на рис. 5. Прежде всего следует отметить постоянное и достаточно высокое значение  $C/C_0$  в области низких частот. В области  $f > 10^5$  Гц емкость стремительно уменьшается. Подобные явления наблюдались ранее в гетеропереходах в германиево-кремниевых диодах [5]. Анализ вольт-фарадных характеристик этих диодов показал, что дополнительный вклад в поляризацию исчезает при частотах порядка  $10^6$  Гц. Появление дополнительного вклада в емкостную проводимость связывают с эффектами типа Максвелла — Вагнера в неоднородных средах и низкочастотной поляризацией, возникающей вследствие ориентационных процессов в диполях, локализованных на межзеренных границах. Подобные диэлектрические аномалии наблюда-

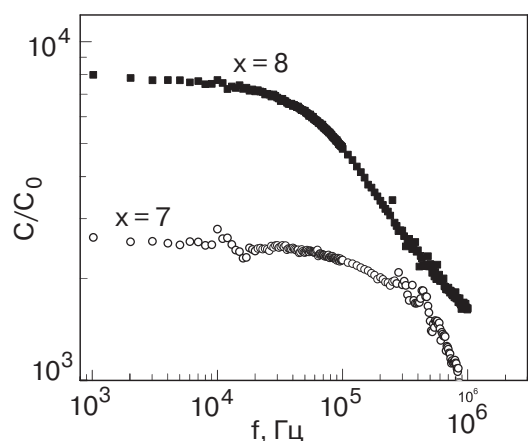


Рис. 5. Частотные зависимости приведенной емкости  $C/C_0$  образцов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  при  $T = 77$  К.

лись в различных поликристаллических материалах и керамиках и подробно рассмотрены в обзоре [6].

К сожалению, получить информативный импеданс-спектр при других температурах не удалось. При комнатной температуре сопротивление образцов мало, и в доступном для измерений частотном диапазоне изменение  $Z'$  и  $Z''$  незначительно. При температуре жидкого гелия сопротивление образцов превышает  $10^9$  Ом, что затрудняет регистрацию сигнала по току. В области промежуточных температур даже слабые флуктуации температуры приводят к большим ошибкам, поскольку сопротивление образцов — быстро меняющаяся функция температуры. Для расчета сопротивления и емкости во всем температурном диапазоне использовали соотношения (1), применение которых предполагает аппроксимацию той же эквивалентной схемой: параллельным  $RC$ -контуром. На рис. 6 показаны полученные из расчета температурные зависимости приведенной емкости для образцов с  $x = 7$  и  $8$  при разных частотах.

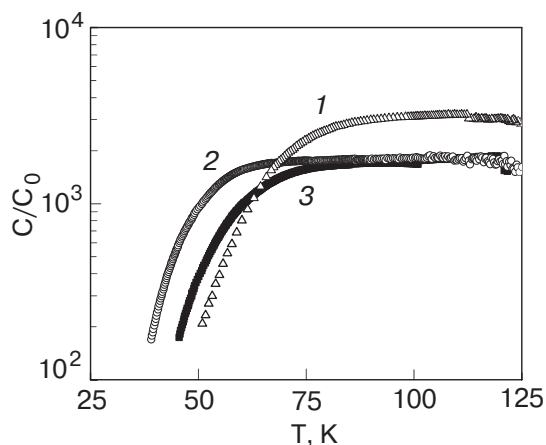


Рис. 6. Температурные зависимости приведенной емкости  $C/C_0$  клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ :  $x = 8$ ,  $f = 10^5$  Гц (1);  $x = 7$ ,  $f = 10^4$  Гц (2);  $x = 7$ ,  $f = 10^5$  Гц (3).

тах. При понижении температуры наблюдается та же тенденция к быстрому уменьшению емкости, что и при повышении частоты.

Уменьшение емкости при понижении температуры указывает, что проводимость зерен падает, образец становится более гомогенным и значение  $C/C_0$  в области низких температур приближается к диэлектрической проницаемости кристаллической решетки. Таким образом, исследованные клатраты действительно можно отнести к классу полупроводниковых соединений. Однако высокотемпературная энергия активации проводимости  $E_A$  может и не определять ширину запрещенной зоны, поскольку на фоне экспоненциально убывающей проводимости емкость межзеренных границ остается постоянной. Следовательно, конфигурация обедненных носителями заряда областей и толщина обедненного слоя  $L_D$  на межзеренной границе при  $T > 75$  К остается постоянной. При изменении концентрации носителей внутри зерна  $L_D$  должна была бы измениться. Поэтому нельзя исключить, что наблюдаемое в области высоких температур поведение проводимости обусловлено активацией носителей заряда на порог подвижности, появляющейся вследствие модуляции зонного рельефа.

## Заключение

Исследование частотных и температурных зависимостей компонент полного импеданса  $Z'$  и  $Z''$  показало, что емкостной вклад в проводимость исследованных клатратов остается постоянным в области высоких температур и низких частот и резко падает при  $T < 75$  К и  $f > 150$  кГц. Данные проанализированы с учетом существенного вклада межзеренных границ в комплексную проводимость. Наблюдаемая в области низких температур гомогенизация образца указывает на повышение сопротивления зерен и полупроводниковый характер проводимости исследуемых клатратов. Однако нельзя исключить, что активационная проводимость при высоких температурах определяется возбуждением носителей заряда на порог подвижности. В настоящее время проводятся работы по синтезу монокристаллических образцов. Сопоставление данных для монокристаллов и керамики позволят дать более определенный ответ о параметрах энергетического спектра исследуемых клатратов.

Авторы благодарны профессору А.В. Дмитриеву за участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, гранты 06-03-90512 и 05-03-08186.

1. К.А. Ковнир, А.В. Шевельков, *Успехи химии* **73**, 999 (2004).
2. А.В. Шевельков, *Вестник Московского университета, Сер. 2. Химия* **44**, 163 (2003).

3. K.A. Kovnir, J.V. Zaikina, L.N. Reshetova, A.V. Olenev, E.V. Dikarev, and A.V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **3**, 3230 (2004).
4. M.M. Shatruk, K.A. Kovnir, M. Lindsjo, I.A. Presniakov, L.A. Kloov, and A.V. Shevelkov, *J. Solid State Chem.* **161**, 233 (2001).
5. J.P. Donnelly and A.G. Milnes, *IEEE Trans. on Electron. Devices* **ED-14**, 63 (1967).
6. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B66**, 052105 (2002).

#### Impedance of the semiconducting clathrates



A.V. Yakimchuk, J.V. Zaikina, L.N. Reshetova,  
L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, and A.V. Shevelkov

The temperature and frequency dependences of real and imaginary parts of the impedance have been investigated for ceramic samples of clathrates  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$  of variable composition at temper-

atures from 4.2 to 200 K in a frequency range of 20 to  $10^6$  Hz. The conductivity of the samples measured in the DC regime at  $T = 4.2\text{--}300$  K is characterized by an activation behavior. The activation energy rises monotonously from 18 to 77 meV with an increase in Br content  $x$ . The impedance spectra are analyzed by the graphoanalytical method. The equivalent circuit used for approximation was chosen as connected in a parallel  $RC$  circuit with the frequency dependent capacitance. It is shown that a temperature drop below 75 K and a frequency rise above 150 kHz result in a rapid reduction of the capacitance contribution to the conductivity value. The dielectric anomalies observed are attributed to the significant contribution of the grain boundaries to the complex conductivity.

PACS: 71.20.Nr Semiconductor compounds;  
**72.20.-i** Conductivity phenomena in semiconductors and insulators;  
**72.80.-r** Conductivity of specific materials.

Keywords: clathrates, impedance, grain boundaries.