

Анизотропия прыжковой проводимости в монокристаллах TlGaSe_2

© С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370065 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 10 июня 1997 г.)

В слоистых монокристаллах TlGaSe_2 изучены температурные зависимости проводимости вдоль и поперек слоев в широкой области температур от 10 до 293 К. Показано, что в области низких температур в монокристаллах TlGaSe_2 как вдоль, так и поперек слоев имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Вдоль слоев монокристаллов прыжковая проводимость становится преобладающей над проводимостью по разрешенной зоне только при очень низких температурах (10–30 К), в то время как поперек слоев прыжковая проводимость наблюдается при довольно высоких температурах ($T \leq 210$ К) и охватывает более широкий температурный диапазон. Определены плотность состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 1.3 \cdot 10^{19} (\text{eV} \cdot \text{cm}^3)^{-1}$, разброс по энергии этих состояний $J = 0.011$ eV, расстояния прыжков при различных температурах. Вдоль слоев монокристаллов TlGaSe_2 расстояние прыжков R с уменьшением температуры от 30 до 10 К увеличивалось от 130 до 170 Å. Изучена температурная зависимость степени анизотропии проводимости монокристаллов TlGaSe_2 .

Монокристаллы TlGaSe_2 являются типичными представителями слоистых полупроводников и привлекают к себе большое внимание исследователей благодаря своим интересным физическим свойствам. К таким свойствам относится сильная анизотропия электронных характеристик, обусловленная спецификой их кристаллической структуры. Согласно кристаллографическим данным, структура TlGaSe_2 описывается пространственной группой $C2/c$ (C_{2h}^6). В примитивной ячейке содержатся восемь формульных единиц TlGaSe_2 . Соединение TlGaSe_2 имеет моноклинную псевдотетрагональную структуру с параметрами $a = b = 10.75$, $c = 15.56$ Å, $\beta = 100^\circ$. Расстояние Tl–Se равно 3.45 Å, Se–Se — 3.92 Å, Tl–Tl — 3.42 Å [1,2].

К настоящему времени многие физические свойства этих монокристаллов и процессы переноса заряда в них достаточно подробно изучены. Однако, как показал нами проведенный анализ опубликованных работ, основное внимание авторы уделяли процессам переноса заряда по разрешенной зоне этих кристаллов, считая, что основной вклад в проводимость вносят носители, переходящие из одной разрешенной зоны в другую или из примесных состояний в одну из разрешенных зон.

Следует отметить, что исследуемые в настоящей работе монокристаллы TlGaSe_2 имеют p -тип проводимости, достаточно высокое электрическое сопротивление и малую концентрацию свободных носителей заряда. Эти кристаллы характеризуются обилием локализованных состояний в запрещенной зоне [3,4]; так, например, авторы [3] установили, что энергия активации проводимости в температурном диапазоне 290–400 К для различных образцов TlGaSe_2 составляла 0.8–1.1 eV. Локализованные уровни обусловлены присутствием в этих кристаллах структурных дефектов, таких как вакансии, примеси внедрения и дислокации. В тех местах, где нарушается идеальная периодичность кристаллической структуры, возникают состояния с энергиями, попадающими в интервал значений, запрещенных в идеальном кристалле.

Другими словами в отличие от зон, которые отвечают за весь кристалл в целом, дополнительные уровни соответствуют состояниям, локализованным у кристаллических дефектов. Достаточно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне (порядка $10^{19} (\text{eV} \cdot \text{cm}^3)^{-1}$ [4,5]) приближает рассматриваемые кристаллы по энергетической структуре к аморфным полупроводникам. Для аморфного состояния характерно наличие сильно деформированных и даже разорванных химических связей, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Роль этих дефектов особенно велика для кристаллов со слоистой структурой. Существованием таких дефектов объясняется, в частности, высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми.

Одним из возможных механизмов переноса заряда в аморфных и компенсированных полупроводниках являются термические активированные перескоки. При этом носители заряда перескакивают от одного центра, локализованного в запрещенной зоне, к другому с испусканием или поглощением фонона. Обычно прыжковую проводимость наблюдают при низких температурах, когда она доминирует над проводимостью термовозбужденных носителей заряда по разрешенной зоне.

В настоящей работе приведены результаты изучения процессов переноса заряда в слоистом монокристалле TlGaSe_2 в постоянном электрическом поле. Кристаллы выращивали методом Бриджмена направленной кристаллизацией из расплава соединения TlGaSe_2 со скоростью 5–10 К/мин. Проводимость изготовленных образцов определяли как вдоль, так и поперек слоев монокристаллов. В качестве контактного материала был использован индий, который вплавлялся в монокристаллы и создавал омический контакт с TlGaSe_2 . Образцы для измерений имели толщину порядка 100–130 μm . Контакты к ним наносились на боковые торцы так, что электрический ток был направлен вдоль естественных слоев монокристалла, т.е. перпендикулярно оси C монокристалла. При этом расстояние между контактами составляло

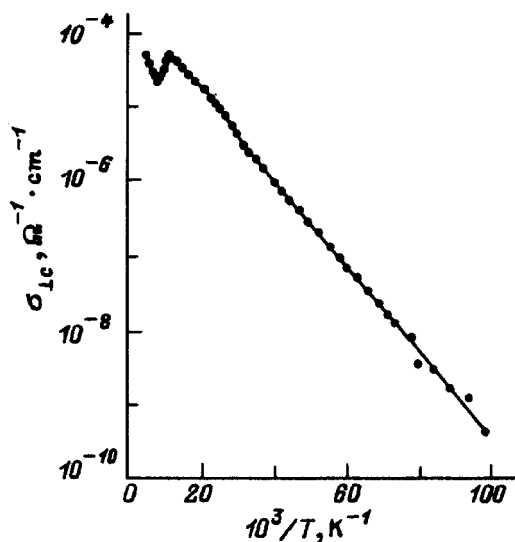


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости вдоль слоев монокристаллов $TiGaSe_2$ в омическом режиме.

$l = 0.10\text{--}0.15$ см. Проводимость образцов вдоль слоев будет обозначать как $\sigma_{\perp c}$. Кроме того, были изготовлены образцы $TiGaSe_2$ в сэндвич-варианте так, что электрический ток был направлен поперек естественных слоев монокристалла, т.е. вдоль оси C монокристалла. Проводимость образцов $TiGaSe_2$ в этой конфигурации обозначим как $\sigma_{\parallel c}$.

Амплитуда приложенного к образцам постоянного электрического поля ($F = 10^2\text{--}10^3$ В/см) соответствовала омической области вольтамперной характеристики.

Проводимость образцов была измерена в области температур от 10 до 293 К. В процессе измерений образцы устанавливались в гелиевом криостате марки "Утрекс" с системой стабилизации температуры (точность стабилизации 0.02 К).

На рис. 1 приведена температурная зависимость электропроводности $\sigma_{\perp c}$ в температурном диапазоне 10–232 К. С понижением температуры от 232 до 150 К $\sigma_{\perp c}$ экспоненциально уменьшалась. В этой области температур основной вклад в проводимость вносят носители заряда, активированные с мелкого примесного уровня $E_i = 0.04$ эВ. С дальнейшим понижением температуры проводимость увеличивалась и при $T = 104$ К достигала максимального значения. Аномальный ход $\sigma_{\perp c}$ в этой области температур обусловлен, по-видимому, фазовым переходом, наличие которого установлено также и из измерений теплоемкости и оптических свойств монокристаллов $TiGaSe_2$ в области температур 100–120 К [6]. При $T < 104$ К $\sigma_{\perp c}$ вновь уменьшалась по мере понижения температуры с переменной энергией активации. Экспериментальные точки в области низких температур (10–30 К) плохо укладывались на одну прямую в координатах $\lg \sigma_{\perp c}$ от $10^3/T$ (рис. 1). Примерное значение энергии активации проводимости в этой области температур составляло ~ 0.01 эВ. Однако эти точки хорошо

спрямлялись в координатах $\lg \sigma_{\perp c}$ от $T^{-1/4}$ (рис. 2). Указанный экспериментальный факт свидетельствует о том, что в данной области температур в монокристаллах $TiGaSe_2$ наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При таком типе проводимости зависимость $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$ должна представлять собой прямую с наклоном T_0 [7]

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (1)$$

$$T_0 = \frac{16}{N_F k a^3}, \quad (2)$$

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

Из рис. 2 определено значение $T_0 = 5.4 \cdot 10^5$ К. Зная T_0 , по формуле (2) определили плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Для N_F получено значение $1.3 \cdot 10^{19}$ (эВ · см³)⁻¹. При расчете N_F для радиуса локализации взято значение $a \approx 30$ Å [7] по аналогии с монокристаллом GaSe — бинарным аналогом монокристалла $TiGaSe_2$.

Значение для N_F согласуется по порядку величины с нашими предыдущими результатами по изучению прыжковой проводимости монокристаллов $TiGaSe_2$ в переменных электрических полях $N_F = 5.4 \cdot 10^{19}$ (эВ · см³)⁻¹ [5], а также с результатами авторов работы [4], которые получили $N_F = 1.3 \cdot 10^{19}$ (эВ · см³)⁻¹. Однако при расчете ими было положено $a = 8$ Å. Значения радиуса локализации такого порядка обычно приняты для аморфных материалов [8], а для $TiGaSe_2$ (тройного аналога GaSe) целесообразно использовать значение $a \approx 30$ Å, которое экспериментально получено для монокристаллов GaSe [7].

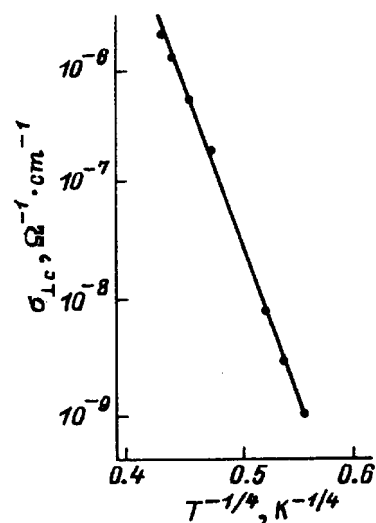


Рис. 2. Низкотемпературная проводимость монокристаллов $TiGaSe_2$ вдоль их слоев в координатах Мотта.

По формуле

$$R(T) = \frac{3}{8} a T_0^{1/4} T^{-1/4} \quad (3)$$

определялось расстояние прыжков R носителей заряда при различных температурах. С уменьшением температуры от 30 до 10 К значение R увеличивалось от 130 до 170 Å. Как видно, среднее расстояние прыжка R в 5 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда. Из условия [8]

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N_F \frac{J}{2} = 1 \quad (4)$$

определен разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми: $J = 0.011$ eV. Реальная плотность глубоких ловушек, определенная по формуле $N_l = N_F J$ была равна $1.4 \cdot 10^{17}$ cm⁻³.

Вышеизложенное относилось к случаю проводимости монокристаллов вдоль слоев $\sigma_{\perp c}$. Несколько иной характер имела температурная зависимость проводимости вдоль оси C монокристалла $\sigma_{\parallel c}$. Проводимость образцов, изготовленных в сэндвич-варианте, была измерена в интервале температур 96–293 К (рис. 3). К сожалению, при более низких температурах измерения $\sigma_{\parallel c}$ произвести не удалось в силу малости величины токов в образцах. Высокотемпературная ветвь зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ носила экспоненциальный характер. Наклон этой зависимости в интервале температур 210–293 К составлял 0.54 eV. Ниже 210 К энергия активации проводимости непрерывно уменьшалась и при $T \leq 165$ К $\sigma_{\parallel c}$ почти не зависела от температуры. Однако при $T = 113$ К на зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ наблюдался небольшой ”всплеск” проводимости. Как было отмечено выше, в монокристаллах TlGaSe₂ в области температур 100–120 К имеет место фазовый

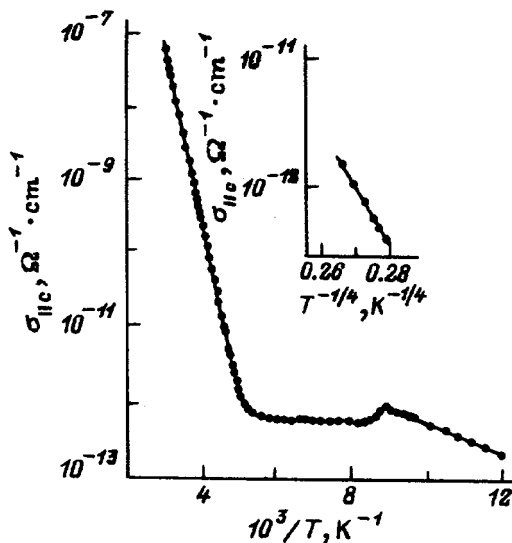


Рис. 3. Зависимость $\sigma_{\parallel c}$ в монокристаллах TlGaSe₂ от температуры в координатах $\lg \sigma_{\parallel c}$ от $10^3/T$ и $\lg \sigma_{\parallel c}$ от $T^{-1/4}$ (на вставке).

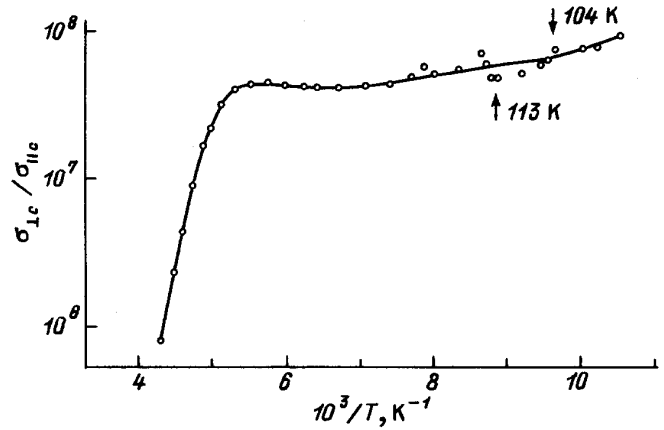


Рис. 4. Температурная зависимость анизотропии проводимости монокристаллов TlGaSe₂.

переход. О непрерывном уменьшении энергии активации проводимости до нуля в монокристаллах TlGaSe₂ при низких температурах сообщалось и в работе [3], однако причина такого поведения σ в [3] не установлена.

Монотонно уменьшающуюся с понижением температуры проводимость $\sigma_{\parallel c}$ мы связываем с прыжками носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Перестроенная в координатах $\lg \sigma_{\parallel c}$ от $T^{-1/4}$ зависимость проводимости представлена на вставке рис. 3. Наклон этой зависимости составлял $T_0 = 3.4 \cdot 10^6$ К. Для плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми получено значение $N_F = 2 \cdot 10^{18}$ (eV · cm³)⁻¹. Как было отмечено выше, из результатов измерения проводимости вдоль слоев TlGaSe₂ для N_F было получено значение $1.3 \cdot 10^{19}$ (eV · cm³)⁻¹, т.е. почти на порядок превышающее значение N_F , определенное из измерений $\sigma_{\parallel c}$. Это, по-видимому, связано с тем, что дефекты в рассматриваемых кристаллах расположены анизотропно. Расстояния прыжков носителей заряда поперек слоев монокристаллов, определенные по формуле (3), составляли 129 Å при 200 К и 136 Å при 165 К. В рассмотренной выше области температур при прыжке носителя заряда с одного локализованного центра на другой поглощается фотон. Наличие энергии активации связано с разбросом локализованных уровней. С понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры, что и является причиной убывания энергии активации прыжка и увеличения расстояния прыжков по мере уменьшения температуры. И, наконец, наступает момент, когда проводимость перестанет зависеть от температуры, в этом случае прыжки носителей заряда происходят с испусканием фотонов. Мы считаем, что наблюдаемая в TlGaSe₂ температурно-независимая проводимость есть не что иное, как безактивационная прыжковая проводимость.

Полученные нами экспериментальные результаты показали, что при низких температурах как вдоль, так и поперек слоев монокристаллов $TiGaSe_2$ имеет место прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Однако, следует отметить, что прыжковая проводимость вдоль слоев монокристаллов становится преобладающей над проводимостью по разрешенной зоне только при очень низких температурах (10–30 К), в то время как поперек слоев прыжковая проводимость наблюдается при довольно высоких температурах ($T \leq 210$ К) и охватывает более широкий температурный диапазон.

На рис. 4 представлена температурная зависимость степени анизотропии проводимости $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ монокристаллов $TiGaSe_2$ в области 96–232 К. Из рис. 4 видно, что по мере понижения температуры от 232 до 180 К $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ вначале резко растет (более чем в 50 раз), затем на участке 180–135 К наблюдается плато, после чего $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ довольно медленно продолжает расти и при 96 К достигает значения $9 \cdot 10^7$; что на два порядка превышает значение $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ при $T = 232$ К. Надо отметить, что при приближении к температурам фазового перехода (при 104 и 113 К) экспериментальные точки несколько разбросаны. Это участки на рис. 4 помечены стрелками.

Список литературы

- [1] T.J. Isaaks, J.D. Feichter. *J. Sol. Stat. Chem.* **14**, 3, 260 (1975).
- [2] D. Müller, H. Hahn. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **438**, 258 (1978).
- [3] И.А. Карпович, А.А. Червова, Л.И. Демидова. *Неорган. материалы* **8**, 1, 70 (1972).
- [4] А.М. Дарвиш, А.Э. Бахышов, В.И. Тагиров. *ФТП* **11**, 4, 780 (1977).
- [5] С.Н. Мустафиева, С.Д. Мамедбейли, И.А. Мамедбейли. *Неорган. материалы* **30**, 5, 626 (1994).
- [6] С.Г. Абдуллаев, А.М. Абдуллаев, К.К. Мамедов, Н.Т. Мамедов. *ФТТ* **26**, 3, 618 (1984).
- [7] С.Н. Мустафасва. *Неорган. материалы* **30**, 5, 619 (1994).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). 472 с.