

03,11

## Исследование распределения релаксаторов в тонких слоях аморфного $\text{MoTe}_2$

© Р.А. Кастро Арата, С.Е. Хачатуров, А.А. Кононов, Н.И. Анисимова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: recastro@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 8 июля 2021 г.

Принята к публикации 15 июля 2021 г.

В последнее время дихалькогениды переходных металлов оказались в центре внимания после того, как было обнаружено, что в пределе монослоя они становятся прямозонными полупроводниками. В работе представлены результаты исследования распределения релаксаторов в слоях аморфного дителлурида молибдена, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления. По полученным значениям релаксационных параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , можно констатировать переход от несимметричного распределения к симметричному распределению релаксаторов по временам релаксации при температуре  $T = 283$  К. Обнаружено существование максимумов на температурной зависимости времен релаксации  $\tau_{\max} = f(T)$ , которое может быть связано с фазовыми переходами в системе.

**Ключевые слова:** дителлурид молибдена, распределение релаксаторов, тонкие слои, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51587.165

### 1. Введение

Во многих халькогенидных системах, релаксационные процессы связаны с существованием не одного времени релаксации, а с набором времен релаксации [1–3]. В таком случае имеем дело с распределением времени релаксации, и, следовательно, энергий активации. Данное распределение может быть связано с проявлением различных по природе релаксационных процессов или с распределением по концентрации диполей в структуре. В случае ионных прыжковых процессов предполагается, что после каждого прыжка меняется потенциальная энергия и необходимо некоторое время для возвращения к минимуму потенциальной энергии. Если учесть вклад большого количества подвижных дефектов, то получаем набор времен релаксации [4]. Со статистической точки зрения можно ожидать, что каждой из таких групп диполей время релаксации на ту или иную величину будет отклоняться от наиболее вероятного значения. В системе будет распределение релаксаторов (молекул, групп молекул) по временам релаксации, которое можно описать с помощью некоторой функции, которую обозначим  $G(\tau)$  — функция распределения времен релаксации (ФРВР). Величина  $G(\tau)d\tau$  характеризует вклад в поляризуемость системы групп (полярных структур — диполей), имеющих характеристические времена релаксации в интервале от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ .

В последние годы на передний фронт науки вышел такой класс халькогенидных материалов как дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), с общей формулой  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). ДХПМ, непрямозонные полупроводники в объемном виде, оказались в центре

внимания после того, как было обнаружено, что в пределе монослоя они становятся прямозонными полупроводниками [5]. Кроме того, обнаружены другие уникальные свойства этих материалов, такие как сильное спин-долинное взаимодействие, открывшее новое направление в спинтронике, названное valleytronics [6,7]. Были продемонстрированы также приборы на основе ДХПМ, от полевых транзисторов до лазеров, а также в устройствах прозрачной и гибкой электроники [8–10].

В этой связи представляется чрезвычайно интересным исследование распределения релаксаторов в тонких слоях систем на основе дихалькогенидов переходных металлов. Речь идет о новом механизме выявления связи структуры данных систем со свойствами, которые определяют области их практического применения. Целью настоящей работы явилось выявление особенностей спектра релаксаторов в тонких пленках аморфного дителлурида молибдена  $\text{MoTe}_2$ , полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

### 2. Методика эксперимента

Тонкие пленки дителлурида молибдена толщиной порядка 50 nm были получены методом ВЧ магнетронного распыления при комнатной температуре на кремниевые подложки в Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (Tsukuba, Japan).

Особенности спектра релаксаторов в тонких пленках  $\text{MoTe}_2$  изучались методом диэлектрической спектроскопии на установке „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH). Данный метод успешно применяется при изуче-

нии электронных процессов в системах с различной степенью структурной неупорядоченности [11–13]. Измерительная установка включает в себя плату сопряжения с персональным компьютером и программное обеспечение для сбора данных. В качестве экспериментальных данных собирались значения мнимой и действительной части импеданса ячейки с измеряемым образцом. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости рассчитывались из спектров импеданса по следующей формуле:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0}, \quad (1)$$

где  $C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d}$  — емкость пустой ячейки.

Измерение температурно-частотных зависимостей диэлектрических параметров образцов MoTe<sub>2</sub> производилась в широком интервале частот (10<sup>-1</sup> Hz–10<sup>5</sup> Hz) и температурном интервале от 223 до 373 K. Погрешность измерения физических величин и расчета параметров системы не превышала 5%.

### 3. Результаты и обсуждения

Для исследования распределения релаксаторов в тонких слоях MoTe<sub>2</sub>, частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\omega, T)$  были аппроксимированы функцией Гавриляка–Негами (HN) [14]. Результаты измерения диэлектрических спектров аппроксимировались с использованием программного обеспечения Winfit 3.3 (Novocontrol Technologies GmbH). На основе этой аппроксимации выделялись положения максимумов диэлектрических потерь и определялись параметры (HN) для изученных поляризационных процессов

Релаксационные параметры пленок MoTe<sub>2</sub> при разных температурах

T, K	$\tau_{max}, s$	$\Delta\epsilon$	$\alpha$	$\beta$
223	0.441	10.100	0.858	1.000
233	0.244	9.879	0.851	0.952
243	0.293	9.299	0.918	0.791
253	0.230	9.900	0.920	0.707
263	0.233	9.446	0.849	1.000
273	0.135	9.294	0.864	0.922
283	0.818	8.936	0.903	1.000
293	0.036	8.513	0.906	0.978
303	0.019	8.282	0.916	1.000
313	0.010	8.155	0.925	1.000
323	0.006	7.960	0.938	1.000
333	$0.137 \cdot 10^{-2}$	8.153	0.918	1.000
343	$0.344 \cdot 10^{-2}$	8.454	0.920	1.000
353	$0.235 \cdot 10^{-2}$	8.402	0.923	1.000
363	$0.159 \cdot 10^{-2}$	7.912	0.946	1.000
373	$0.055 \cdot 10^{-2}$	8.055	0.936	1.000

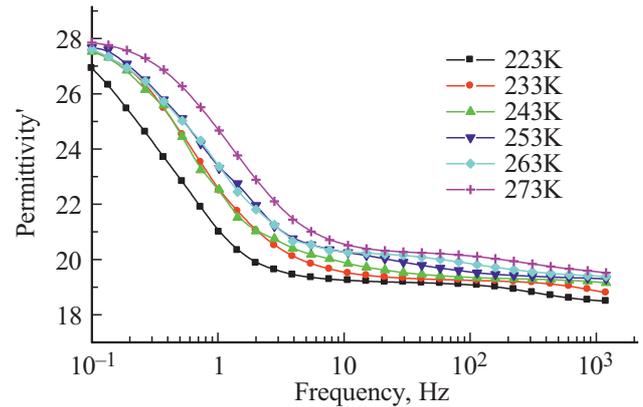


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при разных температурах.

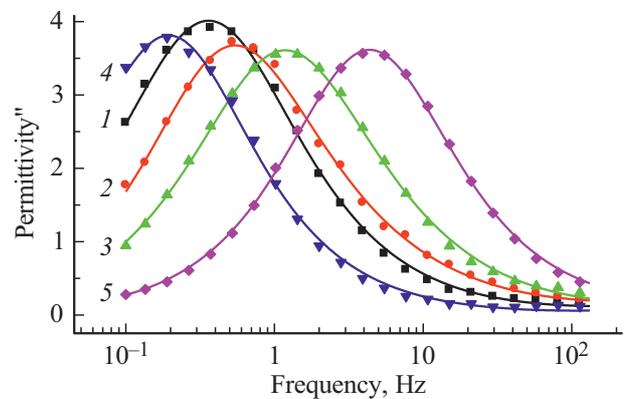


Рис. 2. Частотная зависимость фактора потерь  $\epsilon''$  при разных температурах. 1 — 223, 2 — 243, 3 — 273, 4 — 283, 5 — 293 K.

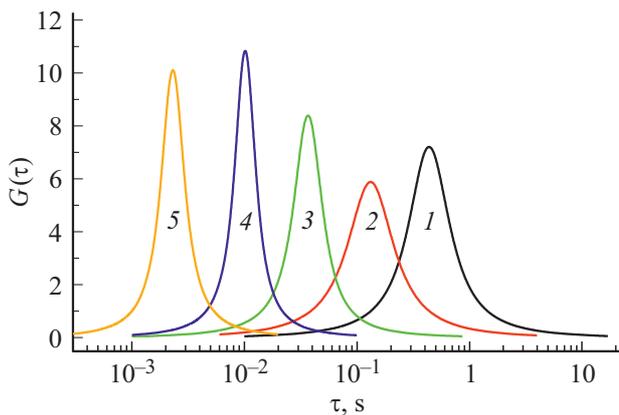
согласно выражению

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}}, \quad (2)$$

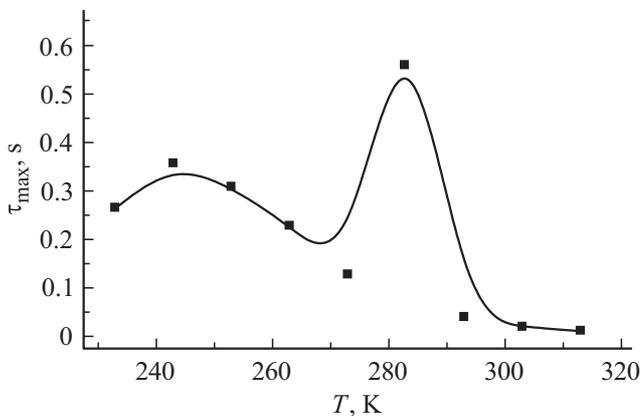
где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами),  $\omega = 2\pi f$ ,  $\alpha_{HN}$  и  $\beta_{HN}$  — параметры формы, описывающие соответственно симметричное ( $\beta = 1.00$  — распределение Коула–Коула) и асимметричное ( $\alpha = 1.00$  — распределение Коула–Дэвидсона) расширение функции релаксации. Значения релаксационных параметров, полученных путем аппроксимации экспериментальных кривых в рамках модели HN представлены в таблице.

Обнаруженную дисперсию диэлектрической проницаемости (рис. 1) и существование максимума диэлектрических потерь в области низких частот (рис. 2), можно объяснить в рамках модели, предложенной авторами [15].

Согласно этой модели, структура халькогенидных систем может представлять собой набор диполей, образо-



**Рис. 3.** Расчетные значения функции  $G(\tau)$  для слоев  $\text{MoTe}_2$  при разных температурах. 1 — 223, 2 — 273, 3 — 293, 4 — 313, 5 — 353 К.



**Рис. 4.** Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации для слоев аморфного  $\text{MoTe}_2$ .

ванных заряженными дефектами. Каждый диполь имеет свое время релаксации, зависящее от энергии активации, необходимой для преодоления потенциального барьера носителями заряда. Существование потенциального барьера обусловлено кулоновским взаимодействием между соседними дефектными состояниями, образующими диполь.

Распределение времен релаксации  $G(\tau)$  рассчитывается как обратная задача. Например, для дебаевской релаксации  $G(\tau)$  определяется как

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость на предельно низких частотах,  $\tau$  — время релаксации.

На рис. 3 представлен вид функции распределения релаксаторов по временам релаксации (ФРВР) для тонких слоев  $\text{MoTe}_2$ . По полученным значениям релаксационных параметров  $\alpha$  и  $\beta$  (таблица), можно констатировать переход от преимущественно несимметричного распре-

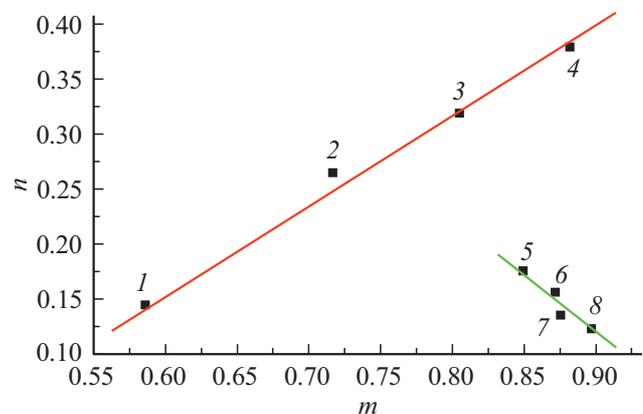
деления к симметричному распределению релаксаторов по временам релаксации при температуре  $T = 293$  К.

Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации  $\tau_{\text{max}}$  представлена на рис. 4. Обнаруженные максимумы на зависимости  $\tau_{\text{max}} = f(T)$  указывают на существование в данном интервале температур двух областей, вероятно связанных с фазовыми переходами, которые претерпевает исследуемая система.

Авторами [16], при измерении температурной зависимости удельного сопротивления в монокристаллах  $\beta\text{-MoTe}_2$ , была обнаружена температурная аномалия в районе  $T = 247$  К. Позже, использование данной системы методом дифракции рентгеновских лучей высокого разрешения [17,18] позволило заключить, что эта аномалия связана со структурным фазовым переходом первого порядка, характеризующимся существованием двухфазной области в районе температур от 233 до 290 К. Обнаруженный термический гистерезис и размытость области перехода подтверждало предположение о том, что две фазы сосуществуют в необычно широком диапазоне температур. Было также высказано предположение о том, что присутствие двух фаз сопровождается значительной деформацией решетки, и существованием большого энергетического барьера между двумя структурами.

Если предположить, что при переходе от кристаллического состояния к аморфному состоянию сохраняется электронная структура, то можно заключить, что обнаруженные закономерности на зависимости  $\tau_{\text{max}} = f(T)$  для аморфных слоев  $\text{MoTe}_2$  тоже могут быть связаны с фазовым переходом первого рода и сосуществованием двух фаз вплоть до температуры  $T = 285$  К. Здесь речь может идти о моноклинной  $1T'$  и низкотемпературной орторомбической  $T_d$  фазах [19,20]. В пользу данного вывода говорит изменение характера спектра релаксаторов (таблица) и ширины функции  $G(\tau)$  при этой температуре (рис. 1).

Для анализа диэлектрических спектров, с целью подтверждения существования изменений в структуре ма-



**Рис. 5.** Вид функции  $n = f(m)$  для тонких слоев аморфной системы  $\text{MoTe}_2$  при разных температурах. 1 — 223, 2 — 233, 3 — 243, 4 — 253, 5 — 293, 6 — 303, 7 — 313, 8 — 323 К.

териалов, можно использовать двухуровневую модель Диссато–Хилла (ДН) [21], которая устанавливает связь параметров уравнения НН с двумя параметрами корреляции кооперативных процессов перестройки микро-структуры  $n$  и  $m$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{F_{01}(1+i\omega\tau)^{n-1}} \times {}_2F_1\left(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1+i\omega\tau}\right), \quad (4)$$

где  ${}_2F_1$  — гауссиан гипергеометрической функции,  $F_{01}$  — определяется гамма-функцией. Условие  $n \rightarrow 0$ ,  $m \rightarrow 1$  соответствует реальным жидкостям. Диаграмма ДН, из которой следует изменение в поведении функции  $n = f(m)$  после перехода от двухфазного состояния в однофазовое состояние аморфной системы  $\text{MoTe}_2$ , представлена на рис. 5.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе проведено исследование распределения релаксаторов в тонких слоях  $\text{MoTe}_2$ , полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\omega, T)$  были аппроксимированы функцией Гавриляк-Негами. По полученным значениям релаксационных параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , можно констатировать переход от несимметричного распределения к симметричному распределению релаксаторов по временам релаксации при температуре  $T = 293$  К. Обнаружено существование максимумов на зависимости  $\tau_{\max} = f(T)$ , которое вероятно связано с фазовыми переходами, которые претерпевает исследуемая система в данном интервале температур.

Анализ диаграммы ДН, т.е. зависимость  $n = f(m)$  выявляет переход от двухфазного состояния (сосуществование моноклинной  $1T'$  и орторомбической  $T_d$  фаз) в однофазовое состояние аморфной системы  $\text{MoTe}_2$ .

#### Благодарности

Измерения проводились на образцах, любезно предоставленных д-ром Ю. Сайто. Авторы выражают благодарность А.В. Колобову за обсуждение результатов работы.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-07-00353 и в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSZN-2020-0026)

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R.A. Castro, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova. *J. Non-Crystall. Solids* **352**, 9–20, 1560 (2006).
- [2] V.A. Bordovskii, R.A. Kastro, G.I. Grabko, T.V. Taturevich. *Glass Phys. Chem.* **32**, 2, 178 (2006).
- [3] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova, G.I. Grabko. *Semiconductors* **43**, 3, 365 (2009).
- [4] K. Kremer, A. Schönhals. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg (2003). 729 p.
- [5] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 13, 136805 (2012).
- [6] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, T.F. Heinz. *Nature Phys.* **10**, 5, 343 (2014).
- [7] K.F. Mak, K. He, J. Shan, T.F. Heinz. *Nature Nanotechnology* **7**, 8, 494 (2012).
- [8] W. Chen, R. Liang, J. Wang, S. Zhang, J. Xu. *Sci. Bull.* **63**, 15, 997 (2018).
- [9] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Nature Nanotechnology* **6**, 3, 147 (2011).
- [10] B. Radisavljevic, M.B. Whitwick, A. Kis. *ACS Nano* **5**, 12, 9934 (2011).
- [11] N.A. Nikonorova, M.Y. Balakina, O.D. Fominykh, A.V. Sharipova, T.A. Vakhonina, G.N. Nazmieva, R.A. Castro, A.V. Yakimansky. *Mater. Chem. Phys.* **181**, 217 (2016).
- [12] R.A. Castro, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, M.V. Stolyarchuk. *J. Non-Crystalline Solids* **461**, 72 (2017).
- [13] R.A. Castro, N.I. Anisimova, A.A. Kononov. *Semiconductors* **52**, 8, 1043 (2018).
- [14] S. Havriliak, S. Negami. *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [15] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, D. Jullien, R. Eholie, P. Houenou. *J. Non-Crystalline Solids* **45**, 57 (1981).
- [16] H.P. Hughes, R.H. Friend. *J. Physics C* **11**, 3, L103 (1978).
- [17] R. Clarke, R.E. Morley. *J. Appl. Crystallography* **9**, 6, 481 (1976).
- [18] A.M. Glazer. *J. Appl. Crystallography* **5**, 6, 420 (1972).
- [19] S. Dissanayake, C. Duan, J. Yang, J. Liu, M. Matsuda, C. Yue, J.A. Schneeloch, J.C.Y. Teo, D. Louca. *npj Quantum Mater.* **4**, 1, 45 (2019).
- [20] J. Yang, J. Colen, J. Liu, M.C. Nguyen, G.W. Chern, D. Louca. *Sci. Adv.* **3**, 12, 4949 (2017).
- [21] L.A. Dissado, R.M. Hill. *J. Appl. Phys.* **66**, 6, 2511 (1989).

Редактор Т.Н. Василевская