

03

## Диэлектрические потери и перенос заряда в легированном сурьмой монокристалле $TiGaS_2$

© С.М. Асадов<sup>1</sup>, С.Н. Мустафаева<sup>2,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

¶ E-mail: solmust@gmail.com

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2017 г.)

В окончательной редакции 25 сентября 2017 г.)

Изучено влияние полуметаллической сурьмы (0.5 mol.% Sb) на диэлектрические свойства и ас-проводимость выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллов на основе  $TiGaS_2$ . Экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости монокристаллов  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  позволили установить природу диэлектрических потерь, механизм переноса заряда и оценить параметры локализованных в запрещенной зоне состояний. Легирование монокристалла  $TiGaS_2$  сурьмой приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми и уменьшению среднего времени и расстояния прыжков.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект 5.EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45551.266

### 1. Введение

Кристаллы  $TiGaS_2$  относятся к тройным халькогенидным соединениям типа  $TiGaX_2$  (где X — S, Se, Te) со слоистой структурой. Квазидвумерность, широконзонность, структурная анизотропия, фазовые переходы, оптические и фотопроводящие свойства и другие особенности привлекают исследователей для лучшего понимания физики  $TiGaS_2$ . Оптическая активность, высокая фоточувствительность в широком спектральном диапазоне [1,2] отличают  $TiGaS_2$  от других полупроводников и делают его перспективным с практической точки зрения [3–6]. На основе  $TiGaS_2$  были предложены видимые и инфракрасные датчики света [7], а также высокочувствительные детекторы лазерного излучения [8–11]. На основе  $TiGaS_2$  можно получать материалы с непрерывно изменяющимися свойствами в зависимости от состава. Поэтому, а также ввиду возможных применений  $TiGaS_2$  в оптоэлектронных устройствах в видимом диапазоне в последнее время было уделено большое внимание изучению электрических, диэлектрических, фотовольтаических и фотоэлектрических [12,13] свойств как чистого [14], так и легированного переходными и редкоземельными металлами соединения  $TiGaS_2$  [15–19]. Было показано, что легирование кристаллов  $TiGaS_2$  приводит к существенному изменению диэлектрических коэффициентов монокристаллов и изменяет в них природу диэлектрических потерь.

Полуметаллическая сурьма (Sb), как известно, является одной из основных примесей в полупроводниках. Однако при решении задачи, связанной с селективным легированием полупроводников сурьмой, сильная сегре-

гация Sb осложняет получение материалов с воспроизводимыми характеристиками. Коэффициент сегрегации Sb например в кремнии, в интервале температур роста 573–823 К меняется почти на пять порядков.

Влияние легирования кристаллов  $TiGaS_2$  полуметаллическими примесями на их физические свойства мало изучено. Фотопроводимость монокристалла твердого раствора  $TiGa_{0.8}Sb_{0.2}S_2$ , выращенного методом Бриджмена–Стокбаргера, изучена в [20]. Спектр фотопроводимости монокристалла был измерен при 20 К. В спектре наблюдались четыре пика при 504 nm (2.460 eV), 525 nm (2.361 eV), 571 nm (2.171 eV) и 584 nm (2.123 eV). Указано, что пик при 504 nm соответствует запрещенной зоне. Пики при 571 и 584 nm могут быть отнесены к переходу электронов из валентной зоны на донорные уровни. В работе отсутствуют сравнительные данные с нелегированным  $TiGaS_2$  и не рассмотрено влияние сурьмы на физические свойства.

Учитывая вышеуказанное, в настоящей работе приведены результаты изучения влияния полуметаллической сурьмы (0.5 mol.% Sb) на диэлектрические свойства и электропроводность монокристаллов на основе  $TiGaS_2$ , измеренные на переменном токе. Цель исследования состояла в том, чтобы выяснить природу диэлектрических потерь в  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  и механизм переноса заряда.

### 2. Методика эксперимента

Для решения вышеуказанной задачи использовали монокристаллические образцы  $TiGaS_2$  и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$ . Оценка растворимости сурьмы в кристаллической решетке  $TiGaS_2$  с учетом эффективных ионных радиусов

элементов указывает на то, что радиус  $Sb^{3+}$  (0.76 Å) ближе к ионному радиусу  $Ga^{3+}$  (0.62 Å), чем к радиусу  $Tl^+$  (1.5 Å) [21]. Таким образом частичное замещение галлия сурьмой в кристаллах  $TlGaS_2$  соответствует условию образования твердого раствора замещения.

Исходными компонентами для получения образцов служили особо чистые химические элементы: Tl (Тл00), Ga (Ga 5N), S (ос.ч. 165) и Sb (СУ0). Образцы синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до  $10^{-3}$  Pa кварцевых ампулах при  $1000 \pm 3$  K в течение 5–7 h. Образцы гомогенизировали при 750 K в течение 120 h и ампулы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза кристаллов на основе  $TlGaS_2$  и их индивидуальность контролировали методом рентгеновского фазового анализа (РФА). РФА проводился на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с использованием  $CuK\alpha$ -излучения при комнатной температуре.

Из синтезированных поликристаллов  $TlGaS_2$  и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  методом Бриджмена–Стокбаргера выращивали их монокристаллы [14,16]. Для этого поликристаллы измельчали и помещали в кварцевую ампулу длиной 8–10 см с заостренным концом и внутренним диаметром 1 см. Вакуумированную до давления  $10^{-3}$  Pa ампулу с поликристаллами помещали в двухтемпературную печь для выращивания монокристалла. В верхней зоне печи поддерживалась температура  $1170 \pm 3$  K (т.е. выше температуры плавления  $TlGaS_2$ , которая составляет 1165 K), а в нижней зоне —  $1110 \pm 3$  K. Оптимальная скорость перемещения ампулы в печи равнялась 0.3–0.5 см/h, а градиент температуры у фронта кристаллизации составлял  $25 \pm 3$  K.

Монокристаллы  $TlGaS_2$ , как известно, обладают сильной анизотропией физических характеристик и склонны к политипизму. Поэтому физические параметры этих кристаллов измеряли на образцах, взятых из одной технологической партии. Диэлектрические коэффициенты монокристаллов  $TlGaS_2$  и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  измерены резонансным методом [22,23]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$  Hz. Монокристаллические образцы из  $TlGaS_2$  и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической *C*-оси образцов. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина образцов составляла 80–100  $\mu$ m, а площадь обкладок —  $5 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 K. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  pF, а по добротности ( $Q = 1/\text{tg } \delta$ )  $\pm 1.0$ – $1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для  $\epsilon'$  и 7% для  $\text{tg } \delta$  [22,23]. Экспериментальное исследование образцов на основе  $TlGaS_2$  показало, что сегрегационное перераспределение Sb в выращенном монокристалле  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  не влияет на воспроизводимость физических свойств.

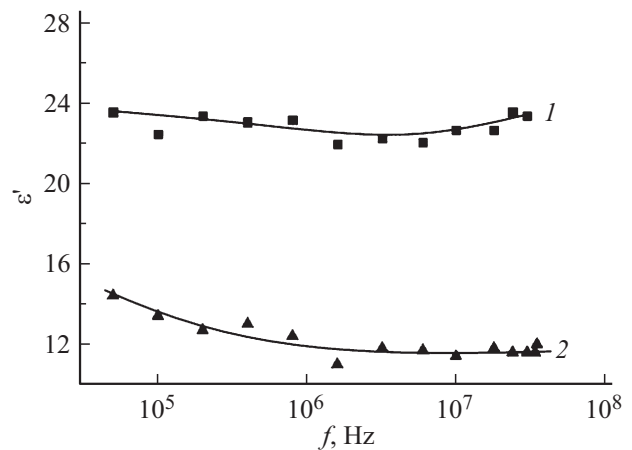


Рис. 1. Дисперсионные кривые  $\epsilon'(f)$  для монокристаллов  $TlGaS_2$  (1) и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (2) при 300 K.

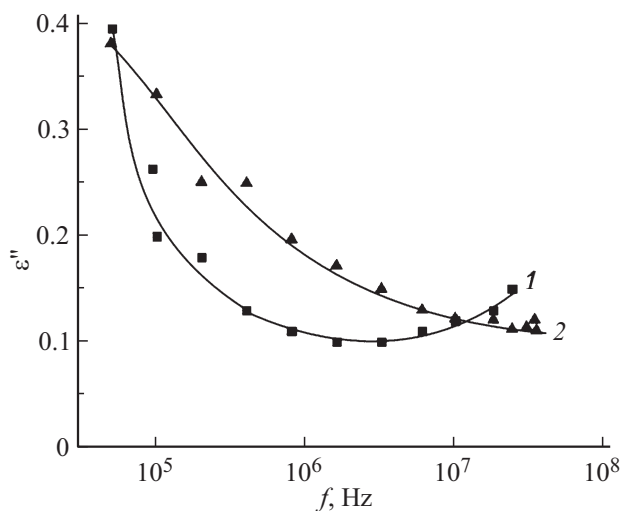
### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты РФА образцов на основе  $TlGaS_2$  показали, что параметры кристаллической решетки элементарной ячейки моноклинной сингонии (пр. гр.  $C_{2h}^6$  ( $C2/m$ )) имели следующие значения:  $a = 10.299$ ,  $b = 10.284$ ,  $c = 15.175$  Å,  $\beta = 99.603^\circ$ . Эти характеристики согласуются с данными [24]. Образцы, в которых концентрация сурьмы  $x = 0.005$ , также являются однофазными и при этом параметры решетки практически не меняются. На дифрактограмме легированного сурьмой образца  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  помимо дифракционных пиков фазы  $TlGaS_2$  не обнаружены дополнительные рентгеновские максимумы. Это указывает на то, что Sb изоморфно растворяется в  $TlGaS_2$ .

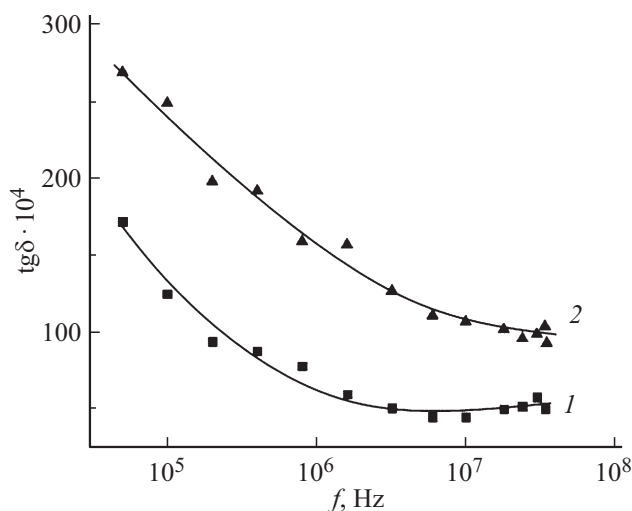
На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) образцов  $TlGaS_2$  и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$ . Видно, что в  $TlGaS_2$  (кривая 1) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии  $\epsilon'$  не наблюдается. В  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (кривая 2) с изменением частоты от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7$  Hz значение  $\epsilon'$  уменьшалось от 14.4 до 11.6. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристалла  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  с ростом частоты от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7$  Hz свидетельствует о релаксационной дисперсии [25]. Легирование кристаллов  $TlGaS_2$  сурьмой приводило к заметному уменьшению  $\epsilon'$ . Так, при  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz значение  $\epsilon'$   $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  в 1.6 раза было меньше значения  $\epsilon'$  в  $TlGaS_2$ , а при  $f = 3.5 \cdot 10^7$  Hz — в 2 раза.

Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  монокристаллов  $TlGaS_2$  (кривая 1) и  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (кривая 2) приведены на рис. 2.

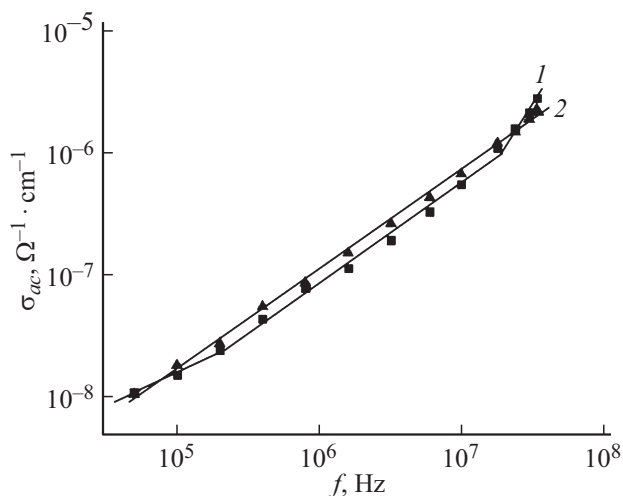
Значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) в монокристаллах  $TlGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  существенно превышали значения  $\text{tg } \delta$  в  $TlGaS_2$  (рис. 3). Гиперболи-



**Рис. 2.** Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $TiGaS_2$  (1) и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (2).



**Рис. 3.** Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg \delta$ ) в монокристаллах  $TiGaS_2$  (1) и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (2) от частоты приложенного электрического поля.



**Рис. 4.** Частотно-зависимая проводимость монокристаллов  $TiGaS_2$  (1) и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (2) при  $T = 300$  К.

ческий спад  $tg \delta$  с увеличением частоты в изученных монокристаллах свидетельствует о потерях сквозной проводимости [25].

На рис. 4 представлены результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристаллов  $TiGaS_2$  (кривая 1) и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  (кривая 2) при 300 К. В частотной области  $5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$  Hz ас-проводимость монокристалла  $TiGaS_2$  изменялась по закону  $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$ , а при  $f = 2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$  Hz  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . При  $f > 2 \cdot 10^7$  Hz имела место квадратичная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^2$ . Дисперсионная кривая  $\sigma_{ac}(f)$  образца  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  во всей изученной области частот подчинялась закону  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ .

Ас-проводимость зонного типа, как известно, является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10} - 10^{11}$  Hz. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  в кристаллах на основе  $TiGaS_2$  свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [26]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Предложенная в [27] формула для такой проводимости имеет вид

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a_l^5 f \left[ \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми;  $a_l = 1/\alpha$  — радиус локализации;  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $\nu_{ph}$  — фононная частота.

Согласно формуле (1) ас-проводимость зависит от частоты как  $f [\ln(\nu_{ph}/f)]^4$ , т.е. при  $f \ll \nu_{ph}$   $\sigma_{ac}$  пропорциональна  $f^{0.8}$ . С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  образцов  $TiGaS_2$  и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения  $N_F$  для  $TiGaS_2$  и  $TiGa_{0.995}Sb_{0.005}S_2$  составляли  $5.9 \cdot 10^{18}$  и  $6.8 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  соответственно. Таким образом, легирование монокристалла  $TiGaS_2$  сурьмой приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях  $N_F$  для радиуса локализации взято значение  $a_l = 14 \text{ \AA}$  [14]. Значение  $\nu_{ph}$  для  $TiGaS_2$  порядка  $10^{12}$  Hz [28].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по формуле [26]

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

В формуле (2) значение  $f$  соответствует средней частоте, при которой наблюдается  $f^{0.8}$ -закон. Для монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$  вычисленные по формуле (2) значения  $R$  составляли 81 и 77 Å соответственно. Эти значения  $R$  примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных монокристаллах. Значение  $R$  позволило по формуле

$$\tau^{-1} = \nu_{\text{ph}} \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в монокристаллах  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$ :  $\tau = 9.9 \cdot 10^{-8}$  и  $4.4 \cdot 10^{-8}$  с соответственно.

По формуле

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_{\text{F}}} \quad (4)$$

в  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$  оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 150$  и  $154$  meV соответственно. А по формуле

$$N_t = N_{\text{F}} \cdot \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость в этих образцах:  $N_t = 8.8 \cdot 10^{17}$  и  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

## 4. Заключение

В монокристаллах  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$  со слоистой структурой получены воспроизводимые частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ), действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и ас-проводимости ( $\sigma_{\text{ac}}$ ) поперек слоев кристаллов в области частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$  Hz. Легирование монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  сурьмой приводит к модифицированию дисперсионных кривых  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$ . Во всей изученной области частот в  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$  имеют место потери на электропроводность. При высоких частотах ас-проводимость монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$  подчинялась закономерности  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность и энергетический разброс состояний, лежащих в окрестности уровня Ферми, среднее время и расстояние прыжков в образцах  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$ . Сравнение показывает, что легирование монокристалла  $\text{TlGaS}_2$  сурьмой приводило к существенному изменению диэлектрических характеристик монокристаллов  $\text{TlGa}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{S}_2$ , увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми (от  $5.9 \cdot 10^{18}$  до  $6.8 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), уменьшению среднего времени (от  $9.9 \cdot 10^{-8}$  до  $4.4 \cdot 10^{-8}$  s) и расстояния прыжков (от 81 до 77 Å). При этом концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость в этих образцах, повышается от  $8.8 \cdot 10^{17}$

до  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Таким образом, установлено, что за счет легирования слоистого монокристалла  $\text{TlGaS}_2$  сурьмой можно управлять диэлектрическими коэффициентами и ас-проводимостью.

## Список литературы

- [1] I.G. Stamov, N.N. Syrbu, V.V. Ursaki, V.V. Zalamai. *Optics Commun.* **298–299**, 145 (2013).
- [2] L. Nemerenco, N.N. Syrbu, V. Dorogan, N.P. Bejan, V.V. Zalamai. *J. Luminesc.* **172**, 111 (2016).
- [3] T. Kawabata, Y. Shim, K. Wakita, N. Mamedov. *Thin Solid Films*, **571**, 589 (2014).
- [4] B. Abay, H.S. Güder, H. Efeoğlu, Y.K. Yoğurtçu. *Phys. Status Solidi B* **227**, 469 (2001).
- [5] B. Gürbulak, S. Duman, A. Ateş. *Czechoslov. J. Phys.* **55**, 93 (2005).
- [6] Y. Shim, W. Okada, K. Wakita, N. Mamedov. *J. Appl. Phys.* **102**, 083537 (2007).
- [7] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. *Cryst. Res. Technol.* **39**, 439 (2004).
- [8] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. *Phys. Status Solidi A* **202**, 13, 2501 (2005).
- [9] I.M. Ashraf. *J. Phys. Chem. B* **108**, 10765 (2004).
- [10] A. Kato, M. Nishigaki, N. Mamedov, M. Yamazaki, S. Abdullayeva, E. Kerimova, H. Uchiki, S. Iida. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1713 (2003).
- [11] A.A. Al Ghamdi, A.T. Nagat, F.S. Bahabri, R.H. Al Orainy, S.E. Al Garni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3205 (2011).
- [12] C.-D. Kim, M.-S. Jin. *New Physics: Sae Mulli* **65**, 11, 1068 (2015).
- [13] M. Açıkgöz, P. Gnutek, C. Rudowicz. *Solid State Commun.* **150**, 1077 (2010).
- [14] С.Н. Мустафаева. *ФТТ* **46**, 6, 979 (2004).
- [15] С.Н. Мустафаева. *Журн. радиоэлектроники* **8**, 1 (2008).
- [16] С.Н. Мустафаева. *Изв. РАН. Неорган. материалы* **42**, 5, 530 (2006).
- [17] С.Н. Мустафаева. *Журн. радиоэлектроники* **4**, 1 (2009).
- [18] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. *Неорган. материалы* **49**, 12, 1271 (2013).
- [19] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, С.Г. Джафарова. *ФТТ* **59**, 8, 1479 (2017).
- [20] M.-S. Jin, H.-J. Song. *Current Applied Physics* **3**, 409 (2003).
- [21] Дж. Хьюи. *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.* / Под ред. Б.Д. Степина и Р.А. Лидина. Пер. с англ. Химия, М. (1987). 696 с.
- [22] С.Н. Мустафаева, Д.М. Бабанлы, М.М. Асадов, Д.Б. Тагиев. *ФТТ* **57**, 10, 1913 (2015).
- [23] С.Н. Мустафаева. *Все материалы. Энциклопедический справочник* **10**, 74 (2016).
- [24] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Perezb, J. Gonzalez. *Physica B* **391**, 385 (2007).
- [25] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники.* 6-е изд. Лань, СПб.—М.—Краснодар. (2004). 368 с.
- [26] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Пер. с англ. Мир, М. (1974). 472 с.
- [27] М. Pollak. *Phil. Mag.* **23**, 519 (1971).
- [28] К.Р. Аллахвердиев, Е.А. Виноградов, Р.Х. Нани. В кн.: *Физические свойства сложных полупроводников.* Элм, Баку (1982). С. 55.