

Влияние состава кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний

© С.Н. Мустафаева¹, М.М. Асадов², Э.М. Керимова¹

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Институт химических проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 мая 2013 г.)

В кристаллах $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ различного состава изучены частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и ас-проводимости (σ_{ac}) в области частот $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Установлено, что в изученных кристаллах имеет место релаксационная дисперсия ϵ' и ϵ'' . Изучено влияние содержания эрбия в кристаллах на их диэлектрические коэффициенты. В области высоких частот ас-проводимость монокристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены параметры локализованных в запрещенной зоне $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ состояний, а также влияние состава кристаллов на эти параметры.

1. Введение

В настоящее время активно развивается направление по поиску новых полупроводниковых материалов на основе тройных и четверных слоистых халькогенидных систем, в частности, на основе соединений типа $Pb^{III}C_2^{VI}$ с различными модификациями кристаллической структуры и высокой фоточувствительностью. Одним из представителей этого класса материалов является соединение $TiGaSe_2$, которое представляет широкозонный слоистый полупроводник p -типа и обладает широким спектром практически важных физических характеристик, таких как высокая фото- и рентгеночувствительность [1–9]. В [1–3] изучена прыжковая проводимость монокристаллов $TiGaSe_2$ как на постоянном, так и на переменном токе. В [4,5] приведены результаты изучения влияния γ -радиации на проводимость и диэлектрические характеристики монокристаллов $TiGaSe_2$. В [6–8] изучено влияние интеркалирования литием на электрические, фотоэлектрические, оптические и рентгенодифракционные свойства монокристаллов $TiGaSe_2$.

Наблюдаемые для полупроводника $TiGaSe_2:Me$ (Me — металл) эффекты легирования являются малоизученными и представляют интерес для получения новых материалов электроники. В процессе легирования полупроводников физические свойства зависят от того, какое положение займет легирующая примесь. В тройных полупроводниках вопрос о путях замещения атомами металлов катионных позиций до конца не изучен.

В [2,3,9] были изучены электрические и диэлектрические свойства синтезированных монокристаллов $TiGa_{1-x}Fe_xSe_2$. Установлено, что частичное замещение в кристалле $TiGaSe_2$ галлия железом приводит к уменьшению удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости. Катионное замещение Ga^{3+} легирующими

металлами в $TiGaSe_2$ обусловлено тем, что в структуре кристалла исходные элементы имеют следующую степень окисления: Ti^+ , Ga^{3+} , Se^{2-} .

Исходя из этого проведенная нами оценка растворимости эрбия в решетке $TiGaSe_2$ с учетом известных эффективных ионных радиусов атомов указывает на то, что радиус внедряющегося атома примеси Er^{3+} (1.03 Å) ближе к радиусу Ga^{3+} (0.76 Å), чем к радиусу Ti^{1+} (1.64 Å), т.е. частичное замещение галлия эрбием в слоистых кристаллах $TiGaSe_2$ соответствует условию образования раствора замещения.

Цель настоящей работы — изучение электрических и диэлектрических свойств полученных разбавленных твердых растворов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01) в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовались особо чистые химические элементы: Ti (Тл 00), Ga (Ga 5N), Se (осч 16-5) и Er (99.99%). $TiGaSe_2$ и твердые растворы $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.001, 0.005$ и 0.01) синтезировались из взятых в стехиометрических соотношениях химических элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Pa кварцевых ампулах. С целью гомогенизации образцов их отжигали в вакууме при 750 K в течение 120 h. Завершенность синтеза и гомогенность полученных образцов, а также их индивидуальность контролировали методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа (РФА) с сопоставлением полученных данных с литературными. Из полученных образцов на основе $TiGaSe_2$ были выращены монокристаллы $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ с использованием метода Бридж-

мена [10]. Выращенные монокристаллы $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01) были слоистыми и легко скалывались по базисной плоскости. Из выращенных монокристаллов были изготовлены образцы для РФА. Анализ образцов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ проведен на порошковом автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме $0.5 < 2\theta < 80^\circ$ ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при 40 kV и 40 mA . Полученные рентгенодифракционные данные обработаны и уточнены с помощью программ EVA и TOPAZ. При обработке рентгеновских данных для кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ было установлено, что структура $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ имеет моноклинную симметрию, $a = 10.744 \text{ \AA}$, $b = 10.773 \text{ \AA}$, $c = 15.623 \text{ \AA}$, $\beta = 100.04^\circ$, $z = 16$, $\rho = 6.446 \text{ g/cm}^3$. Используемое количество примесного элемента Er ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01) мало влияет на значение параметров решетки (для $TiGaSe_2$ $a = 10.772 \text{ \AA}$, $b = 10.771 \text{ \AA}$, $c = 15.636 \text{ \AA}$, $\beta = 100.6^\circ$, $z = 16$).

Образцы из $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов была использована серебряная паста. Толщина кристаллических образцов из $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ составляла $140\text{--}180 \mu\text{m}$. Диэлектрические коэффициенты образцов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ измерены резонансным методом с помощью куметра TESLA VM 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $f = 5 \cdot 10^4\text{--}3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$.

В процессе электрических измерений образцы помещались в экранированную камеру. Все измерения проведены при 300 K . Амплитуда приложенного к образцам переменного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Точность определения резонансных значений емкости и добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) измерительного контура ограничена ошибками, связанными со степенью разрешения отсчетов по приборам. Градуировка конденсатора имела точность $\pm 0.1 \text{ pF}$. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости $\pm 0.2 \text{ pF}$, а по добротности — $\pm 1.0\text{--}1.5$ деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли $3\text{--}4\%$ для ϵ' и 7% для $\text{tg } \delta$ [2,3].

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ различного состава ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01). Как следует из этого рисунка в кристалле $TiGaSe_2$ (кривая 1) имеет место сильная частотная дисперсия ϵ' . Так, с увеличением частоты от 50 kHz до 35 MHz значение ϵ' уменьшалось почти в 5 раз. Наиболее крутой спад ϵ' наблюдался при сравнительно низких частотах ($5 \cdot 10^4\text{--}3.2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$). В диапазоне частот $3.2 \cdot 10^6\text{--}3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ величина ϵ' практически не зависела от частоты. По мере увеличения содержания эрбия в кристаллах частотная дис-

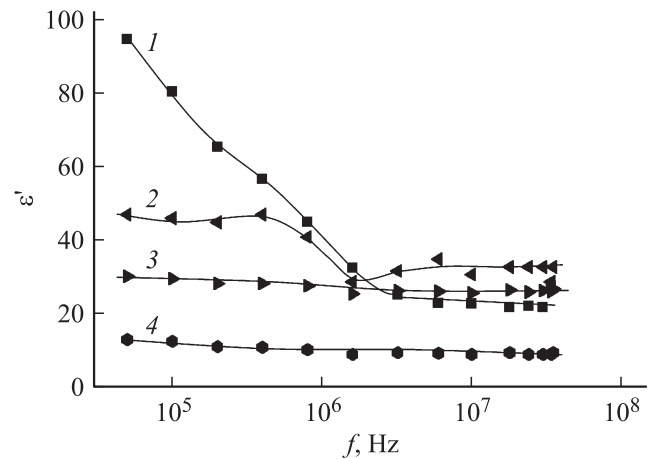


Рис. 1. Частотная дисперсия действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$. $x = 0$ (1), 0.001 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4). $T = 300 \text{ K}$.

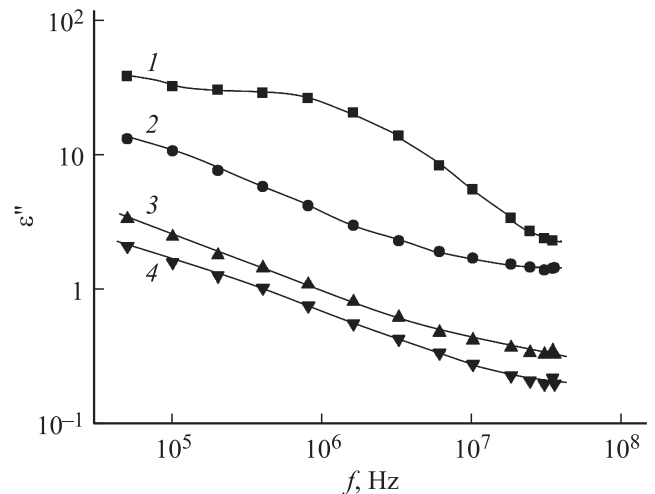


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$. $x = 0$ (1), 0.001 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4). $T = 300 \text{ K}$.

персия ϵ' ослабевала, и для состава $TiGa_{0.99}Er_{0.01}Se_2$ наблюдалась очень слабая зависимость ϵ' от частоты (рис. 1, кривая 4).

На рис. 2 приведены частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'') кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$. В отличие от ϵ' величина ϵ'' для всех составов проявляла ощутимую частотную дисперсию. В нелегированных кристаллах $TiGaSe_2$ ϵ'' с увеличением частоты вплоть до 35 MHz уменьшалась в 15 раз, а в твердых растворах $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.001, 0.005$ и 0.01) ϵ'' уменьшалась с частотой примерно на порядок.

Важной характеристикой материала является частотная зависимость диэлектрических потерь, которая определяется не только структурой материала, но и нали-

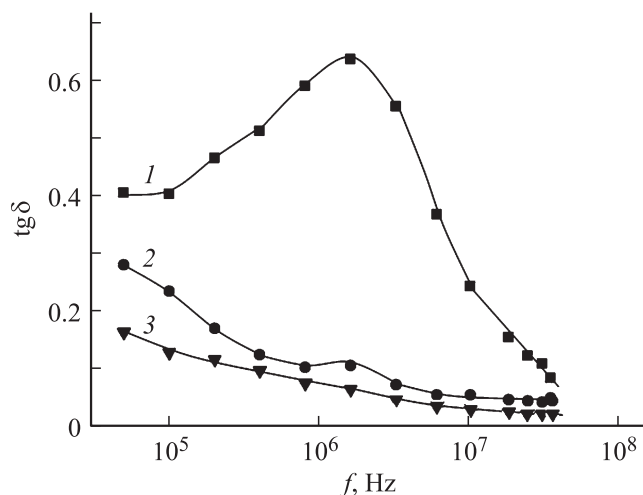


Рис. 3. Частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь в кристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$. $x = 0$ (1), 0.001 (2), 0.01 (3).

чем и составом примесей. В диэлектриках и сегнетоэлектриках обычно диэлектрические потери высоки в области мегагерцевых частот, что связывается с установлением доменной поляризации.

На рис. 3 представлена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь в твердых растворах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ различного состава. Характерной особенностью зависимости $\text{tg } \delta(f)$ в TlGaSe_2 является наличие максимума при частоте $f = 1.6 \cdot 10^6$ Hz. Добавление в кристаллы TlGaSe_2 незначительного количества Er ($x = 0.001$) приводило к сглаживанию этого максимума (рис. 3, кривая 2), а для состава с максимальным содержанием эрбия ($x = 0.01$) вообще не наблюдалось никакой особенности при указанной частоте (рис. 3, кривая 3). Наличие максимума на кривой $\text{tg } \delta(f)$ свидетельствует о релаксационных потерях в TlGaSe_2 . Экспериментально определенное время релаксации составляет $\tau_r = 6.3 \cdot 10^{-7}$ s. В твердых растворах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ во всей изученной области частот ход зависимости $\text{tg } \delta(f)$ соответствует механизму потерь на электропроводность [11].

Приведенные на рис. 1–3 результаты отражали частотные зависимости диэлектрических коэффициентов твердых растворов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$. Представляло интерес проследить зависимости этих параметров кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ от концентрации эрбия в них. На рис. 4, *a* и *b* показаны такие зависимости для ϵ' и ϵ'' . Обе зависимости построены для случая, когда

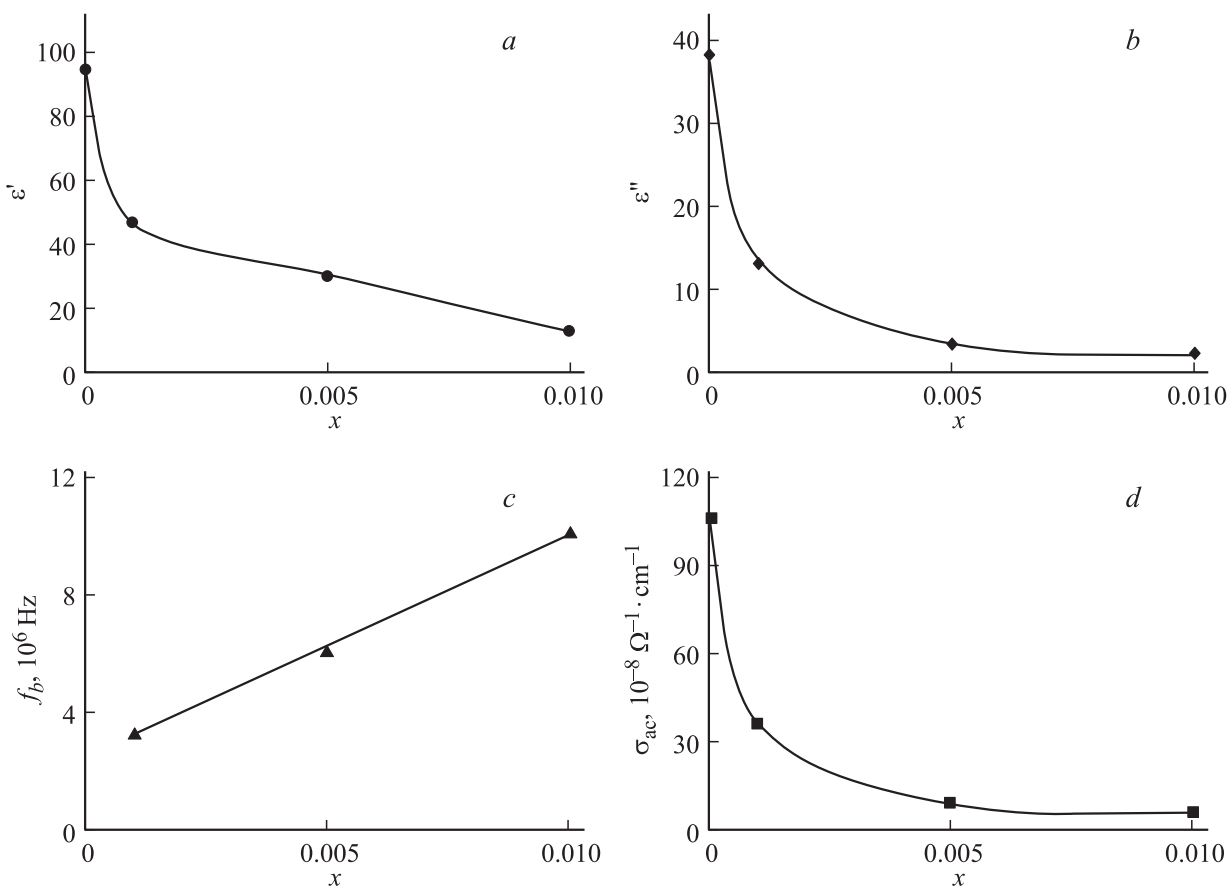


Рис. 4. Зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости при $f = 5 \cdot 10^4$ Hz (*a*, *b*), граничной частоты начала прыжковой проводимости (*c*), ас-проводимости при $f = 5 \cdot 10^4$ Hz (*d*) от состава кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$.

Параметры локализованных состояний в кристаллах $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$, определенные с помощью высокочастотных электрических измерений

Состав кристалла	$N_F, eV^{-1} \cdot cm^{-3}$	τ, s	$R, \text{Å}$	$\Delta E, eV$	N_t, cm^{-3}
1	2	3	4	5	6
$TiGaSe_2$	$7.5 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	240	$5 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.001$)	$2.9 \cdot 10^{18}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	187	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.005$)	$1.5 \cdot 10^{18}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	185	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.01$)	$1.2 \cdot 10^{18}$	$4.4 \cdot 10^{-8}$	184	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{16}$

частота переменного электрического поля составляла $f = 5 \cdot 10^4$ Hz (при более высоких частотах указанные зависимости ослабевали). Как видно из рис. 4, *a* и *b* наиболее высокие значения ϵ' и ϵ'' наблюдались для монокристалла $TiGaSe_2$, а по мере возрастания концентрации эрбия в них ϵ' и ϵ'' существенно уменьшались. Так, ϵ' уменьшалась в 7.4 раза, а ϵ'' — в 18 раз.

Изучена также проводимость кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ в переменных электрических полях (ас-проводимость) (рис. 5). Характерной особенностью указанных зависимостей $\sigma_{ac}(f)$ для кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ($x = 0.001, 0.005$ и 0.01) является то, что при сравнительно низких частотах $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$, а при высоких частотах $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ характерна для механизма прыжковой проводимости вблизи уровня Ферми [12]. Граничная частота (f_b), начиная с которой проводимость изученных кристаллов становится прыжковой, линейно смещается в сторону более высоких частот по мере возрастания концентрации эрбия (рис. 4, *c*). В нелегированном монокристалле $TiGaSe_2$ область частот, при которых

наблюдается прыжковая проводимость, составляет $5 \cdot 10^4 - 1.6 \cdot 10^6$ Hz. Экспериментальные возможности не позволили нам определить f_b для монокристалла $TiGaSe_2$ (для $TiGaSe_2$ $f_b < 5 \cdot 10^4$ Hz, т.е. меньше нижнего предела измерений). При $f > 1.6 \cdot 10^6$ Hz ас-проводимость $TiGaSe_2$ слабо зависела от частоты.

Из рис. 5 следует, что по мере роста концентрации эрбия в кристаллах $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ их ас-проводимость уменьшается во всем изученном диапазоне частот. Построенная зависимость σ_{ac} от x при $f = 5 \cdot 10^4$ Hz показана на рис. 4, *d*, из которого следует, что значение σ_{ac} уменьшается в 18 раз по мере роста x от 0 до 0.01. Полученные нами зависимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$, как было отмечено выше, свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [12],

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

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

Согласно формуле (1), ас-проводимость зависит от частоты как $f[\ln(\nu_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \ll \nu_{ph}$ величина σ_{ac} пропорциональна $f^{0.8}$. Используя формулу (1), по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ мы вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения N_F для кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ приведены в таблице. При вычислениях N_F значение ν_{ph} взято равным 10^{12} Hz, а за радиус локализации принято значение $a = 34 \text{ Å}$, полученное экспериментально для монокристалла GaSe [13].

По теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле:

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

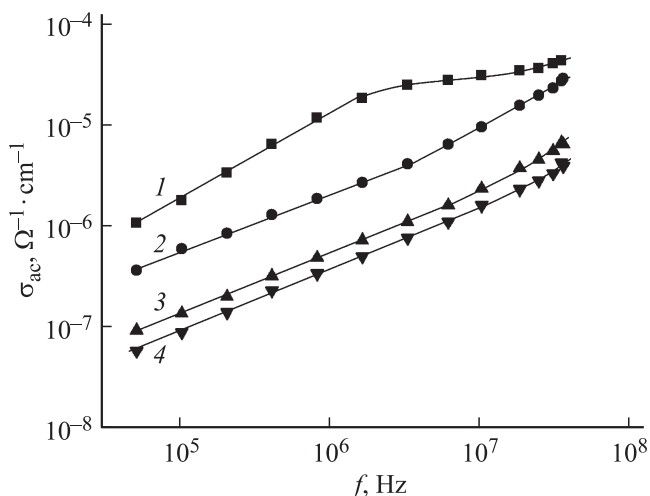


Рис. 5. Частотно-зависимая ас-проводимость кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$. $x = 0$ (1), 0.001 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4). $T = 300$ K.

Вычисленные по формуле (2) значения R для кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ также указаны в таблице. Эти значения R примерно в 5.5–7 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах. Знание значения R позволило определить среднее время прыжков в $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ (третий столбец таблицы):

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

По формуле [12]

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

в $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (пятый столбец таблицы), а по формуле

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

определена концентрация глубоких ловушек в $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$, ответственных за ас-проводимость (последний столбец таблицы). Как видно из таблицы, с увеличением концентрации эрбия в кристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний уменьшается. Это происходит, по-видимому, за счет размытия энергетической полосы локализованных состояний. Однако при этом концентрация носителей заряда на глубоких уровнях (N_t) в $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ увеличивается. С повышением концентрации эрбия в кристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ среднее время и расстояние прыжков уменьшались (см. таблицу).

4. Заключение

Методом прямого синтеза из исходных элементов получены твердые растворы $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ ($x = 0.001, 0.005$ и 0.01) на основе слоистого соединения TlGaSe_2 . Экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ различного состава позволили установить релаксационный характер дисперсии действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, природу диэлектрических потерь, прыжковый механизм переноса заряда, оценить параметры локализованных состояний, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек. Установлено, что по мере увеличения концентрации эрбия в кристаллах $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ действительная и мнимая составляющие их комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и ас-проводимость уменьшались, а граничная частота, начиная с которой в изученных кристаллах наблюдалась прыжковая проводимость, линейно увеличивалась. Рост концентрации эрбия в $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ приводил к

уменьшению среднего расстояния и времени прыжков, а также к увеличению концентрации носителей заряда в запрещенной зоне, ответственных за прыжковую проводимость на переменном токе.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 1, 48 (1998).
- [2] S.N. Mustafaeva, A.I. Hasanov. Power Eng. Probl. **1**, 101 (2005).
- [3] С.Н. Мустафаева. Журнал радиоэлектроники **5**, 11 (2008).
- [4] А.У. Шелег, К.В. Иодковская, Н.Ф. Курилович. ФТТ **40**, 7, 1328 (1998).
- [5] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. Прикладная физика **3**, 19 (2012).
- [6] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. Неорган. материалы **33**, 7, 790 (1997).
- [7] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. ФТП **32**, 2, 145 (1998).
- [8] S.N. Mustafaeva, V.A. Ramazanzade, M.M. Asadov. Mater. Chem. Phys. **40**, 2, 142 (1995).
- [9] С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов. ФТТ **46**, 11, 1937 (2004).
- [10] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.Б. Кязимов, Н.З. Гасанов. Неорган. материалы **48**, 10, 1110 (2012).
- [11] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 368 с.
- [12] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon, Oxford (1971). [Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.]
- [13] С.Н. Мустафаева. Неорган. материалы **30**, 5, 619 (1994).