

УДК 621.382

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В 2D МАТЕРИАЛАХ $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$

© 2019 г. С. М. Асадов¹, С. Н. Мустафаева², *, В. Ф. Лукичев³, **, Д. Т. Гусейнов²¹Институт катализа и неорганической химии Азербайджанской Республики НАН
Азербайджан, 1145, Баку, пр. Г. Джавида, 131²Институт физики Азербайджанской Республики НАН, Азербайджан, 1141, Баку, пр. Г. Джавида, 33³Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,
Россия, 117218, Москва, Нахимовский проспект, 36, к. 1

*E-mail: solmust@gmail.com

**E-mail: lukichev@fjian.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 15.02.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Изучено влияние состава твердых растворов со слоистой структурой системы GaS–GaSe на диэлектрические характеристики и проводимость на переменном токе в диапазоне частот 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц. Показано, что с увеличением содержания селена в монокристаллах $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и проводимость на переменном токе существенно увеличиваются. Наблюдаемое в экспериментах уменьшение диэлектрической проницаемости изученных твердых растворов с ростом частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц свидетельствует о релаксационной дисперсии. Установлены природа диэлектрических потерь в монокристаллах $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ (потери сквозной проводимости) и прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены основные параметры локализованных состояний в запрещенной зоне $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$.

DOI: 10.1134/S0544126919040021

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается быстрый рост различных применений полупроводниковых низкоразмерных материалов, в частности 2D-халькогенидов, в микро- и нанoeлектронике, фотонике и спинотронике [1–10]. Слоистые 2D-кристаллы на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1–10] обладают анизотропными свойствами, которые обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле. В таких кристаллах, например, в сульфиде галлия (GaS), каждый слой содержит четыре атомные плоскости S–Ga–Ga–S, расположенные перпендикулярно оси C-кристалла. Внутри 2D-слоев связь имеет ионно-ковалентный характер, соседние слои связаны слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса. Принимая во внимание практическое применение этих материалов важно модифицировать их свойства путем легирования или получения твердых растворов на их основе и установить концентрационные зависимости свойств образцов системы. В системе GaS–GaSe образуется непрерывный ряд твердых растворов. Обзор известных фаз в системе GaS–GaSe приведен в [11].

Цель настоящей работы – изучение влияния состава образцов 2D-системы GaS–GaSe на их диэлектрические свойства, выяснение механизма переноса заряда в них на переменном токе (ас) и определение параметров локализованных в запрещенной зоне состояний.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные химические элементы Ga-5N галлий, В5 сера и ОСЧ-17-3 селен с содержанием примесей не более 5×10^{-4} мас. % мы использовали без дополнительной очистки. Бинарные соединения GaS и GaSe получали по стехиометрическим навескам из соответствующих элементов. Образцы $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$ и 1) синтезировали из стехиометрических количеств полученных 2D бинарных соединений GaS и GaSe [11–14].

Монокристаллы получали из синтезированных образцов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ методом Бриджмена. В процессе выращивания кристаллов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ в верхней зоне печи поддерживалась температура 1293 К, т.е. на 5 К выше температуры плавления

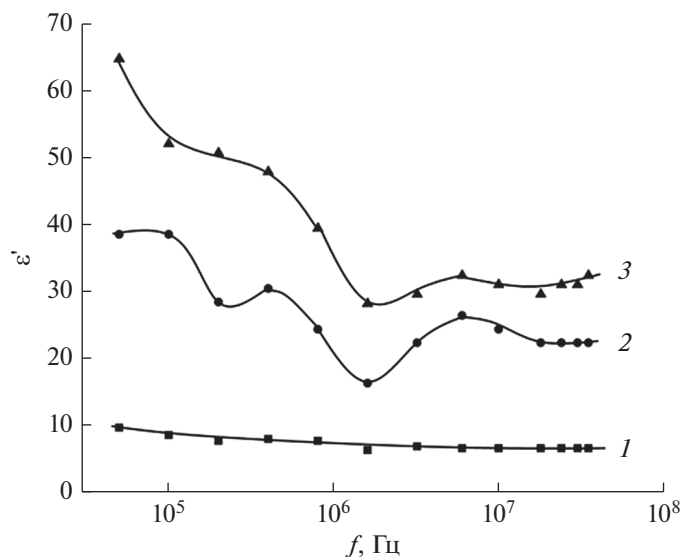


Рис. 1. Частотная дисперсия действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости образцов GaS (1), $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (2) и $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ (3).

GaS, в нижней зоне – 1161 К, т.е. на 50 К ниже температуры плавления GaS. Скорость перемещения ампулы в печи была 0.3–0.5 см/ч, градиент температуры у фронта кристаллизации составлял 25 ± 5 К [14].

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ проведен на дифрактометре марки D8-ADVANCE в режиме $0.5^\circ < 2\Theta < 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å) при 40 кВ и 40 мА.

Параметры элементарной ячейки изученных нами образцов на основе $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ согласуются с данными для системы GaS–GaSe. Для GaSe гексагональной 2D-структуры получены следующие параметры ячейки:

$$a = 3.755 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad c = 15.940 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки 2D-структуры GaS имели следующие значения:

$$a = 3.583 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad c = 15.475 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов системы GaS–GaSe измерены резонансным методом [12]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц. Образцы системы GaS–GaSe для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической C-оси монокристаллических образцов. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина изученных монокристаллических образцов составляла 200–700 мкм, а площадь обкладок – 7×10^{-2} см². Все диэлектрические измерения про-

ведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ' и 7% для $\text{tg}\delta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов с 2D-структурой GaS, $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$. Видно, что с увеличением содержания селена в твердых растворах $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ значение ϵ' существенно увеличивается. В указанных монокристаллах во всем изученном диапазоне частот имеет место существенная дисперсия ϵ' . Так, в GaS с увеличением частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц значение ϵ' уменьшалось в 1.5 раза, в $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ – в 1.7 раз, а в $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ – более, чем в 2 раза. Наблюдаемое в экспериментах уменьшение диэлектрической проницаемости в монокристаллах GaS, $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ с ростом частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц свидетельствует о релаксационной дисперсии [15].

Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' монокристаллов GaS, $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ приведены на рис. 2. Эти зависимости также носят спадающий характер с ростом частоты и свидетельствуют о релаксационной дисперсии. Наиболее существенная частотная дисперсия наблюдалась в кристаллах $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ (кривая 3).

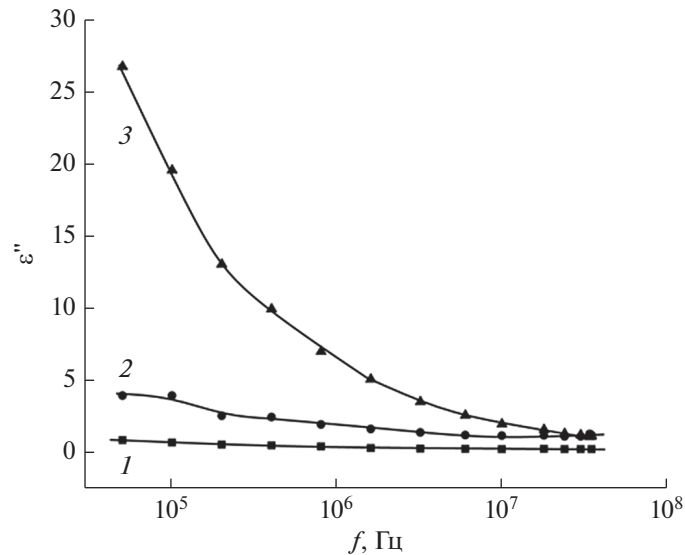


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости образцов GaS (1), GaS_{0.5}Se_{0.5} (2) и GaS_{0.3}Se_{0.7} (3).

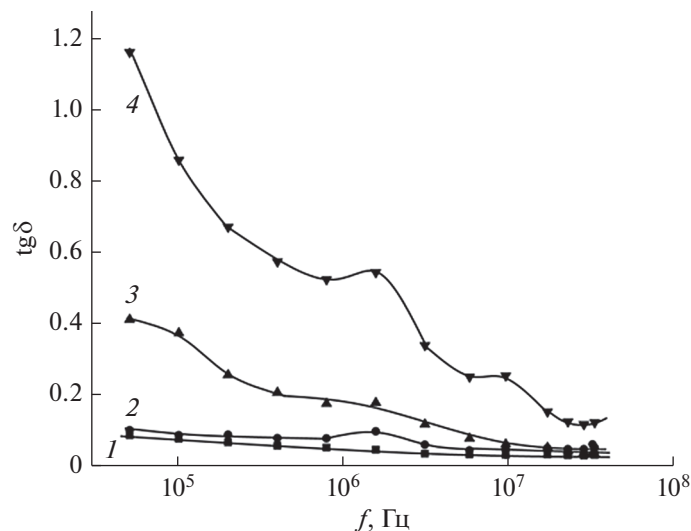


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в монокристаллах GaS (1), GaS_{0.5}Se_{0.5} (2), GaS_{0.3}Se_{0.7} (3) и GaS_{0.2}Se_{0.8} (4).

На рис. 3 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в изученных кристаллах. Видно, что с ростом содержания селена в образцах GaS_{1-x}Se_x $\text{tg}\delta$ существенно увеличивается. Частотный ход кривых $\text{tg}\delta(f)$ свидетельствует о потерях сквозной проводимости в монокристаллах GaS_{1-x}Se_x [15].

На рис. 4 представлены результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости (σ_{ac}) монокристаллов GaS_{1-x}Se_x при 300 К.

Как следует из рис. 4 увеличение содержания селена в образцах GaS_{1-x}Se_x приводит к значительному возрастанию ас-проводимости, так при 5×10^4 Гц проводимость монокристалла GaS_{0.2}Se_{0.8} с наибольшим содержанием селена почти на два порядка превышает σ_{ac} монокристалла GaS. С увеличением частоты разница в значениях σ_{ac} изученных кристаллов несколько уменьшается.

Во всей изученной области частот ас-проводимость монокристаллов GaS_{1-x}Se_x изменялась по

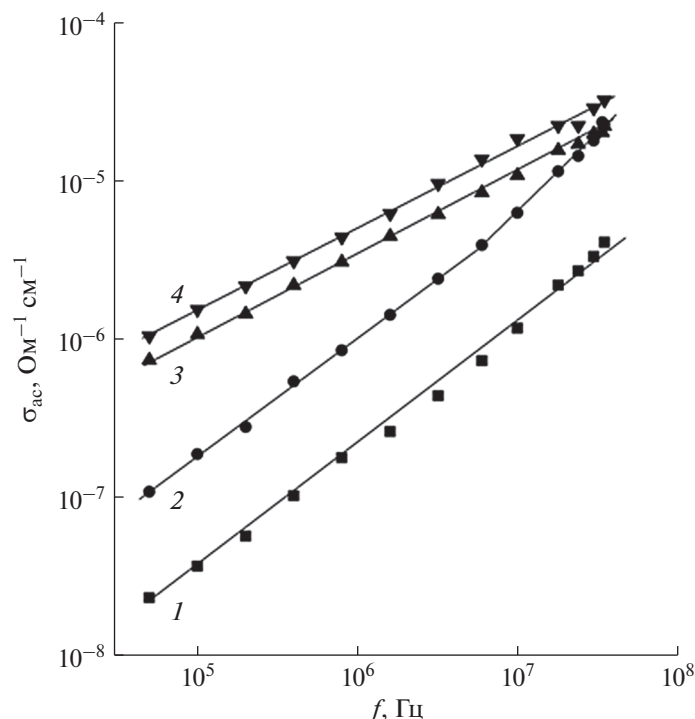


Рис. 4. Частотно-зависимая ас-проводимость монокристаллов GaS (1), GaS_{0.5}Se_{0.5} (2), GaS_{0.3}Se_{0.7} (3) и GaS_{0.2}Se_{0.8} (4) при 300 К.

степенному закону $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n \leq 1$. В GaS дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а в GaS_{0.5}Se_{0.5} после участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ при высоких частотах ($f \geq 6 \times 10^6$ Гц) наблюдалась линейная зависимость $\sigma_{ac} \sim f$. В кристаллах же GaS_{0.3}Se_{0.7} и GaS_{0.2}Se_{0.8} во всей области частот наблюдалась зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.5}$. Ас-проводимость зонного типа, как известно, в основном частотно-независима вплоть до 10^{10} – 10^{11} Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в кристаллах GaS и GaS_{0.5}Se_{0.5} свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками но-

сителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [16]. 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. Формула для такой проводимости имеет вид:

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

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 $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} – фононная частота.

С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ образцов GaS и GaS_{0.5}Se_{0.5} вычислили плотность состояний на уровне Ферми:

$$N_F = 8.8 \times 10^{18} \text{ и } 2 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3},$$

соответственно. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14 \text{ \AA}$, полученное экспериментально для монокристалла GaS [17]. Значение v_{ph} для GaS порядка 10^{12} Гц.

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по формуле [16]:

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

В формуле (2) значение f соответствует средней частоте, при которой наблюдается $f^{0.8}$ – закон. Вычисленное по формуле (2) значение R для монокристалла GaS составляло 87 Å, для GaS_{0.5}Se_{0.5} – 90 Å. Это значение R примерно в 6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных монокристаллах. Значение R позволило по формуле

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

определить среднее время прыжков в монокристаллах GaS и GaS_{0.5}Se_{0.5}:

$$\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ и } 3.3 \times 10^{-7} \text{ с,}$$

соответственно. По формуле [16]:

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

в этих монокристаллах оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:

$$\Delta E = 82 \text{ мэВ для GaS и } 33 \text{ мэВ для GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}.$$

По формуле

$$N_t = N_F \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость в этих образцах:

$$N_t = 7.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ для GaS}$$

$$\text{и } 6.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ для GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}.$$

На дисперсионных кривых $\sigma_{ac}(f)$ образцов GaS_{0.3}Se_{0.7} и GaS_{0.2}Se_{0.8} (рис. 4, кривые 3 и 4) нам не удалось достичь участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, так как для этого требовались более высокие частоты ($>3.5 \times 10^7$ Гц).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезированных нами монокристаллах твердых растворов со слоистой 2D-структурой GaS_{1-x}Se_x ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$ и 1) изучены диэлектрические характеристики и проводимость на переменном токе в диапазоне частот 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц. Установлено, что с увеличением содержания селена в монокристаллах GaS_{1-x}Se_x действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и проводимость на переменном токе существенно увеличиваются. Уменьшение диэлектрической проницаемости твердых растворов GaS_{1-x}Se_x с ростом частоты

от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц свидетельствует о релаксационной дисперсии. Установлено, что в монокристаллах GaS_{1-x}Se_x имеют место потери сквозной проводимости. Перенос носителей заряда в твердых растворах GaS_{1-x}Se_x системы GaS–GaSe осуществляется прыжками по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены параметры локализованных состояний в запрещенной зоне GaS_{1-x}Se_x, такие как плотность $N_F = 8.8 \times 10^{18}$ – 2×10^{19} эВ⁻¹ см⁻³ и энергетический разброс $\Delta E = 33$ – 82 мэВ локализованных состояний в окрестности уровня Ферми, средняя длина $R = 87$ – 90 Å и время $\tau = (2$ – $3.3) \times 10^{-7}$ с прыжков, а также концентрация $N_t = (6.6$ – $7.3) \times 10^{17}$ см⁻³ глубоких ловушек, ответственных за перенос заряда на переменном токе.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (гранты № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13 и № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07) и РФФИ (проект “Аз_а”2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Madelung O.* Semiconductors Data Handbook, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
2. *Terhell I.C.I.* Polyttypism in the III–VI layer compounds // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 1983. 7. P. 55–110.
3. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M.* Currents of isothermal relaxation in GaS(Yb) single crystals // Solid State Communications. 1983. V. 45. P. 491–494.
4. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M.* High field kinetics of photocurrent in GaSe amorphous films // Materials Chemistry and Physics. 1986. V. 15. P. 185–189.
5. *Fernelius N.C.* Properties of gallium selenide single crystal // Prog. Cryst. Growth and Charact. 1994. V. 28. P. 275–353.
6. *Nazarov M.M., Kosobutsky A.V., Sarkisov S.Yu., Brudnyi V.N., Tolbanov O.P., Shkurinov A.P.* Electronic properties and influence of doping on GaSe crystal nonlinear optical parameters for the applications in terahertz range // Intern. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics. Proc. of SPIE. 2010. V. 7993 799326-1.
7. *Ni Y., Wu H., Huang C., Mao M., Wang Z., Cheng X.* Growth and quality of gallium selenide (GaSe) crystals // J. Crystal Growth. 2013. V. 381. P. 10–14.
8. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Transport phenomena and physical properties of low-dimensional solid solutions TlGa_{1-x}Sb_xS₂ // Book of Abstracts of III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures. Yaroslavl, Russia. 9–11 October, 2017. P2-25: P. 111.
9. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф.* Явления переноса и диэлектрические свойства низкоразмерных твердых растворов // Сборник материалов Третьего Междисциплинарного Научного

- Форума с Международным участием “Новые Материалы”. Москва. 21–24 ноября, 2017. С. 244–246.
10. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Effect of doping with gallium on the electrical conductivity of TlSbS_2 single crystals // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” и XII Всероссийского симпозиума с международным участием “Термодинамика и материаловедение”. Санкт-Петербург. Россия. 21–27 мая 2018. С. 355.
 11. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N.* Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration–temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS–GaSe system // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. V. 133. № 2. P. 1135–1141.
 12. *Мустафаева С.Н.* Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74–79.
 13. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N.* Dielectric losses and charge transfer in antimony-doped TlGaS_2 single crystal // *Physics of the Solid State*. 2018. V. 60. № 3. P. 499–503.
 14. *Mustafaeva S.N., Asadov S.M., Kerimova E.M.* Dielectric properties and conductivity of Ag-doped TlGaS_2 single crystals // *Semiconductors*. 2018. V. 52. № 2. P. 156–159.
 15. *Пасынков В.В., Сорокин В.С.* Материалы электронной техники. СПб.—М.—Краснодар. 2004. 368 с.
 16. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Пер. с англ. 2-е изд., перераб. и доп. В 2-х томах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с. Т. 2. 664 с.
 17. *Augelli V., Manfredotti C., Murri R., Piccolo R., Vasanelli L.* Anomalous impurity conductivity in n-GaSe and n-GaS // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. B*. 1977. V. 38. № 2. P. 327–336.