

АНИЗОТРОПИЯ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $TlGaTe_2$

Р.М.САРДАРЛЫ, О.А.САМЕДОВ, А.И.НАДЖАФОВ, А.П.АБДУЛЛАЕВ,
Э.А.ЗЕЙНАЛОВА, Д.Г.ДЖАББАРОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 31а*

Изучены температурные зависимости электрической проводимости цепочечного полупроводникового кристалла $TlGaTe_2$ в направлении цепочек и перпендикулярно им. Установлено, что в постоянном электрическом поле, в обоих кристаллографических направлениях имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Определена энергия активации проводимости. Оценены плотность состояния в окрестности уровня Ферми, их разброс, радиус локализации, среднее расстояние прыжков носителей.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы $TlGaTe_2$ принадлежат к классу соединений группы $A^3B^3C^6_2$, кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе D_{4h}^{18} (структурный тип $TlSe$). Из соединений этой группы наиболее изучены соединения $TlSe$ и TlS . Исследования неупругого когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, Рамановского рассеяния первого и второго порядка [1-3] показали наличие щели в плотности фононных состояний в кристаллах $TlSe$ и TlS . Этот факт позволяет разделять энергетический спектр этих кристаллов на внутрицепочечные колебания, а межцепочечные взаимодействия рассматривать как слабое возмущение, приводящее к Давыдовскому расщеплению (по аналогии с молекулярными кристаллами). Наличие щели в плотности состояний, предельно-анизотропная цепочечная структура в кристаллах этого класса позволяет ожидать особенности в механизме электрической проводимости, связанные с низкоразмерностью соединений. С другой стороны, этот класс соединений по своим физическим и технологическим свойствам является перспективным материалом для использования в оптоэлектронной технике.

Электрические свойства соединения $TlGaTe_2$ изучены слабо. Имеются лишь данные по ширине запрещенной зоны, полученные из электрических измерений [4,5] которые сильно различаются (1.2 и 2.3eV). Характерной особенностью кристаллов указанного выше типа является то, что они представляют собой цепочки Ga - Te вытянутые вдоль тетрагональной оси с кристалла. Тетрагональная ось является оптической осью. Одновалентные атомы Tl^+ имеют октоэдрическое окружение из восьми атомов Te.

Расчет зонной структуры $TlGaTe_2$, выполненный методом псевдопотенциала, приводится в работе [6]. Расчеты показали, что потолок валентной зоны находится в высокосимметричной точке Γ на поверхности зоны Бриллюэна, а дно зоны проводимости на линии D . Наименьший по энергии прямой переход осуществляется между состояниями T_3 и T_4 и запрещен в дипольном приближении. Ширина запрещенной зоны, полученная на основе проведенных расчетов, оказалась равной 0.86eV.

Валентные зоны, согласно [6], условно разделяются на три группы. Самая нижняя, около 1eV, сформирована 5s состояниями Te. Другая группа в области (4÷6)eV, в основном, обусловлена 6s состояниями Tl и 4s состояниями Ga. Верхняя группа в области 0÷4eV образована из 5p состояний Te, 6p состояний Tl и 4p

состояний Ga. Эти данные согласуются с результатами работы [7], где изучены фотоэмиссионные спектры, а также методом присоединенных плоских волн рассчитана зонная структура $TlGaTe_2$. В настоящей работе приведены результаты исследования анизотропии электрической проводимости монокристалла $TlGaTe_2$ при низких температурах.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $TlGaTe_2$

Образцы соединения $TlGaTe_2$ синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99.99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена.

Измерения электропроводности проводились при постоянном токе четырехзондовым методом в двух направлениях: параллельном $\sigma_{||}$ и перпендикулярном σ_{\perp} тетрагональной оси кристалла в температурном интервале $90 \div 300K$. Образцы для измерений представляли собой отколотые прямоугольные пластины толщиной ~ 0.5 mm, тетрагональная ось кристалла лежала в плоскости пластин. В экспериментах использовались индиевые контакты, омичность контактов контролировалась перед каждым измерением.

На Рис.1 приведены температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов $TlGaTe_2$ в координатах Аррениуса вдоль тетрагональной оси с (кривая 1) и перпендикулярно ей (кривая 2). Высокотемпературная ветвь приведенной зависимости носила экспоненциальный характер в области температур $300 \div 220K$ для $\sigma_{||}(T)$ и $300 \div 180K$ для $\sigma_{\perp}(T)$. В этом температурном интервале доминирует проводимость термовозбужденных примесных носителей заряда в разрешенной зоне. Уменьшение температуры сопровождается быстрым убыванием концентрации примесных носителей заряда, то есть при температурах ниже $220K$ для $\sigma_{||}(T)$ и $180K$ для $\sigma_{\perp}(T)$ представляют собой области вымораживания примесных носителей заряда. Полученная энергия активации примесных носителей заряда оказалась равной $\sigma_{||}(T) \approx \sigma_{\perp}(T) = 0.26eV$.

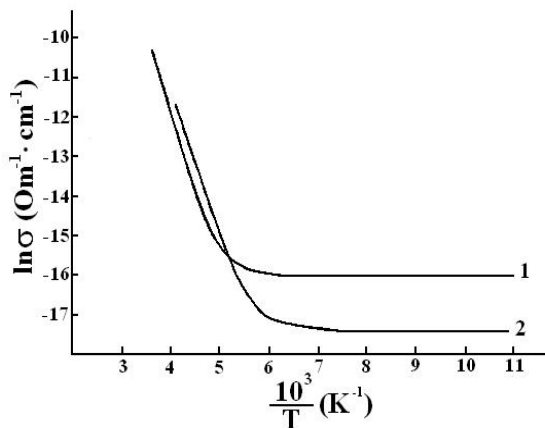


Рис.1.

Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллов $TlGaTe_2$: кривая 1 - $||$ тетрагональной оси с, кривая 2 - \perp ей.

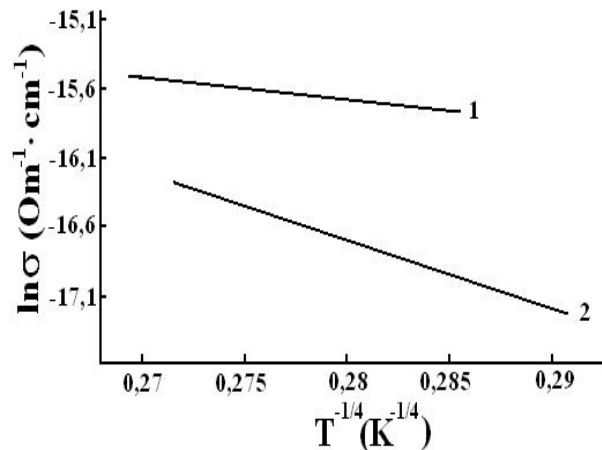


Рис.2.

Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллов $TlGaTe_2$ в координатах Мотта ($140 < T < 180K$). Обозначения те же, что на Рис.1.

Как видно из Рис.1, в температурном интервале $220 < T < 300K$ $\sigma_{||}(T) \approx \sigma_{\perp}(T)$. Это свидетельствует о слабой анизотропии эффективных масс носителей заряда в монокристаллах $TlGaTe_2$, что вытекает из расчетов зонной структуры этих кристаллов [6,9]. Однако с дальнейшим понижением температуры (при $T < 200K$)

удельная проводимость параллельно цепочкам значительно превосходит удельную проводимость перпендикулярно им, то есть при низких температурах проводимость в направлении сильной связи существенно превышает проводимость в направлении слабой связи. Следует отметить, что такой характер анизотропии проводимости характерен как для цепочечных кристаллов TlSe и TlInTe_2 [10,11] изоструктурных TlGaTe_2 , так и для слоистых кристаллов InSe [12] и TlGaSe_2 [13]. Наблюдаемая анизотропия проводимости при низких температурах, которая характерна для кристаллов с низкоразмерной структурой и не соответствует анизотропии эффективных масс носителей заряда следующей из расчетов зонной структуры может быть объяснена при учете реальной кристаллической структуры этих кристаллов, то есть наличием неупорядоченности в стыковке слоев и цепочек, дислокаций характерных для кристаллов со слабой связью. Однако встречаются исключения, так, согласно [13], значения плотности локализованных состояний N_F , вычисленные из экспериментальных результатов измерения проводимости вдоль и поперек слоев монокристаллов TlGaS_2 , практически совпадают. Совпадение значений N_F авторы связывают с тем обстоятельством, что дефекты в TlGaS_2 распределены примерно одинаково вдоль и поперек естественных слоев.

На Рис.2 приводятся зависимости $\sigma_{||}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ в температурной области $185 < T < 140\text{K}$ в координатах Мотта. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо спрямляются в указанных координатах. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в указанной области температур перенос заряда вдоль цепочек и перпендикулярно им в монокристаллах TlGaTe_2 осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае электропроводность описывается известным соотношением Мота [8]:

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \quad T_0 = \frac{\beta}{kN_F a^3}, \quad (1)$$

здесь N_F - плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, a – радиус локализации, k – постоянная Больцмана, β – число, зависящее от размерности задачи.

Особенностью прыжкового механизма проводимости является малая подвижность, поскольку прыжки носителей заряда осуществляются по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций близлежащих акцепторных уровней. С понижением температуры происходит быстрое опустошение носителей заряда в зоне проводимости, а это приводит к тому, что наибольшую роль в электропроводности начинает играть перескоки носителей заряда по отдельным примесным состояниям без активации в разрешенную зону.

Температурная зависимость энергии активации в области прыжковой проводимости описывается соотношением [14]:

$$\varepsilon_0(T) = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_F a^3]^{1/4}}, \quad (2)$$

ее называют также электропроводностью с монотонно убывающей энергией активации.

На Рис.3 представлены температурные зависимости энергии активации $\varepsilon_0(T)$, экспериментально определенные как производные $d(\ln\rho)/d(kT)^{-1}$ в области прыжковой проводимости при заданной температуре T . Как видно из рисунков, в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка с понижением температуры происходит монотонное уменьшение энергии активации, а сами зависимости $\varepsilon_0(T^{3/4})$ хорошо экстраполируются прямыми. Наклон прямой $\lg\sigma$ от $T^{-1/4}$ составляет $T_0=1.1 \cdot 10^7\text{K}$ для электропроводности параллельно оси с кристалла

TlGaTe₂. Приняв $\beta=21$ [14], а радиус локализации состояний равным характерному радиусу связанного кулоновского состояния в кристаллах группы $A^3B^3C^6_2$ равным $\alpha_1=20\text{\AA}$ [11,13], можно оценить плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в монокристаллах TlGaTe₂: $N_F=2.8\cdot 10^{18}\text{eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$.

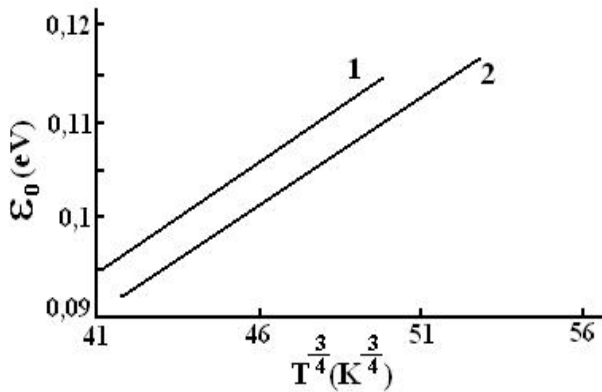


Рис.3.

Температурная зависимость энергии активации ϵ_0 в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при переносе заряда вдоль тетрагональной оси с - кривая 1, и перпендикулярно ей - кривая 2.

Следует отметить, что такая, сравнительно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне, характерна для кристаллов группы A^3B^6 [12, 15] и $A^3B^3C^6_2$ [11, 13, 16], кристаллизующихся в слоистую и цепочечную структуры. Вопрос, связанный с причиной столь высокой концентрации собственных дефектов в предельно анизотропных кристаллах, поднимался каждый раз как при измерениях электропроводности, так и при исследовании диэлектрических свойств. Согласно [14], прыжковая проводимость в слоистых GaSe и GaS связана с анионными вакансиями, делается предположение, также, что такая проводимость обусловлена дефектами, образующими цепочки в межслоевом пространстве. Согласно [16], причиной дефектности структуры может быть наличие широкой области гомогенности кристаллов группы $A^3B^3C^6_2$, доходящей до 6÷8мол.%. Коэффициент сегрегации в области гомогенности меньше единицы, поэтому при выращивании монокристаллов существует большая вероятность отклонения состава от стехиометрии. Это, в свою очередь, будет способствовать возникновению большого количества дефектов стыковки слоев, вакансий, дислокаций. При этом нарушится трансляционная инвариантность кристаллической решетки, и как следствие возникнут локализованные состояния с энергиями, попадающими в интервал значений, запрещенных в идеальном кристалле.

Средняя длина прыжка носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при заданной температуре можно оценить как [13]:

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

Как следует из этого соотношения, с уменьшением температуры средняя длина прыжка носителей заряда увеличивается. Это обстоятельство связано с тем, что с понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации. Энергия активации, которая определяет ширину полосы энергий вблизи уровня Ферми, по которым происходят прыжки носителей заряда, представляет практически всю электропроводность. Согласно [8], при заданной температуре эту энергию активации можно оценить как:

$$\epsilon = \frac{3}{4\pi R^3 N_F} \quad (4)$$

Из соотношений (3) и (4) при температуре $T=180\text{K}$ вычислены средняя длина прыжка носителей $R=117\text{\AA}$ и разброс энергий локализованных состояний $\epsilon=50\text{meV}$. Те же параметры при температуре $T=150\text{K}$ равны соответственно $R=123\text{\AA}$ и

$\varepsilon=46meV$. Таким образом, с понижением температуры носители заряда совершают прыжки на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации. Вычисленные согласно (4) энергии активации хорошо согласуются со значениями $d(\ln\rho)/d(kT)^{-1}$, представленными на Рис.3 (кривая 1). При этом носители заряда совершают прыжки на расстояния R , почти в 6 раз превышающие радиус локализации α_1 .

Аналогично для электропроводности перпендикулярно направлению цепочек монокристаллов $TlGaTe_2$ из Рис.2(кривая 2) по наклону прямой $\lg\sigma_{\perp}(T^{-1/4})$ определена величина $T_0=0.92\cdot 10^7K$. Учитывая, что вычисленная ранее плотность локализованных состояний составляет $N_F=2.8\cdot 10^{18}eV^{-1}\cdot cm^{-3}$, из (1) можно определить радиус локализации носителей при переносе заряда в направлении перпендикулярном направлению цепочек $\alpha_2=1.1\alpha_1=21\text{\AA}$. Таким образом, волновая функция локализованного состояния, так же как и в случае со структурным аналогом исследуемого кристалла, соединением $TlInTe_2$ [10], анизотропная и обладает эллипсоидальной симметрией с полуосями $\alpha_1=20$ и $\alpha_2=21\text{\AA}$. Причем, большая полуось ориентированна вдоль направления сильной связи. Средняя длина прыжка носителей заряда вычисленная на основе (3), при температуре 175K равна 120\AA , а при $140K\div 126\text{\AA}$. Соответственно разброс энергий локализованных состояний, согласно (4), равен $\varepsilon=42meV$ при 175K и $\varepsilon=36meV$ при 140K, что хорошо согласуется с величинами, представленными на Рис.3 кривая 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в монокристаллах $TlGaTe_2$ при понижении температуры проводимость по разрешенной зоне как в направлении цепочек, так и перпендикулярно им осуществляется термовозбужденными примесными носителями заряда с энергией активации $0.26эВ$. С понижением температуры перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми энергетически более выгодным, хотя пространственно более удаленным, что является характерным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При дальнейшем понижении температуры наблюдается обычная прыжковая проводимость, при которой средняя длина прыжка носителей заряда составляет величину порядка среднего расстояния между примесями и при изменении температуры не меняется.

1. С.Б.Вахрушев, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, и др., *ФТТ*, **26** (1984) 1225.
2. М.В.Белоусов, Р.М.Сардарлы, *ФТТ*, **27** (1985) 662.
3. Р.М.Сардарлы, *Колебательные спектры соединений A^3B^6 и $A^3B^3C^6$* , Изд. "Элм", Баку, (2004).
4. G.D.Guseinov, A.M.Ramazanzade, E.M.Kerimova, H.Z.Ismailov, *Phys.Stat.Sol.*, **22** (1967) 117.
5. G.D.Guseinov, G.V.Abdullaev, S.M.Bidzinova and others, *Phys.Lett.*, **A33** (1970) 421.
6. Э.М.Годжаев, Г.С.Оруджев, Д.М.Кафарова, *ФТТ*, **46** (2004) 811.
7. K.Okazaki, K.Tanaka, J.Matsuno, and others, *Phys.Rev.*, **B64** (2001) 045210.
8. Н.Ф.Мотт, Э.А.Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М.*, (1974) 472.
9. Ф.М.Гашимзаде, Г.С.Оруджев, *ДАН АзССР*, **36** №12 (1980) 18.
10. Ф.Н.Абдуллаев, Т.Г.Керимова, Н.А.Абдуллаев, *ФТТ*, **47** (2005)1180.
11. Г.П.Беленький, Н.А.Абдуллаев, В.Н.Зверев, В.Я.Штейншрайбер, *Письма в ЖЭТФ*, **47** (1988) 498.
12. С.Н.Мустафаева, В.А.Алиев, М.М.Асадов, *ФТТ*, **40** (1998) 612.

13. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, М., (1979) 416.
14. V. Angelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Riccolo, L. Vasanelli, *IL Nuovo Cimento*, **B38** (1977) 327.
15. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов и др., *ФТТ*, **47** (2005) 1665.
16. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов, А.И.Наджафов, Н.А.Эюбова, Т.С.Мамедов, *Неорганические материалы*, **39** (2003) 406.

TlGaTe₂ MONOKRİSTALINDA SIÇRAYIŞLI KEÇİRİCİLİYİN ANİZOTROPİYASI

**R.M.SƏRDARLI, O.Ə.SƏMƏDOV, A.İ.NƏCƏFOV, A.P.ABDULLAYEV,
E.A.ZEYNALOV, J.H.JABBAROV**

Zəncirvari quruluşlu TlGaTe₂ yarımkəçirici kristalında c oxuna paralel və perpendikulyar istiqamətdə elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, sabit elektrik sahəsində hər iki istiqamətdə Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokalizə olunmuş dəyişən uzunluqlu sıçrayışlı keçiricilik mövcuddur. Keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi təyin olunmuşdur. Fermi səviyyəsi ətrafında hal sıxlığı, səpələnmə enerjisi və yükdaşıyıcıların sıçrayışının orta məsafəsi hesablanmışdır.

ANIZOTROPY OF HOPPING CONDUCTIVITY IN TlGaSe₂ CRYSTAL

**R.M. SARDARLI, O.A. SAMEDOV, A.I.NADJAFOV, A.P.ABDULLAYEV,
E.A.ZEYNALOVA, J.H.JABBAROV**

The temperature dependences of electrical conductivity of a chained semiconductor crystal TlGaTe₂ in a direction of chains and perpendicularly have been investigated. It was established that in a constant electrical field in both crystallographic directions took place hopping conductivity with variable length of a jump on located near Fermi level. The energy activation of conductivity has been determined. It was appreciated density of a condition in a vicinity of a Fermi level, their disorder, radius of localization, average distance of jumps of carriers.

Редактор: А.Халилова