

УДК 541.123.3 + 537.226.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

© 2024 г. С. М. Асадов^{1, 2, 3}, С. Н. Мустафаева⁴. *

¹Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия”
Министерства науки и образования Азербайджана, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1010 Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Министерства науки и образования Азербайджана, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1010 Азербайджан

³Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерства науки и образования
Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан

⁴Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: solmust@gmail.com

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 02.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

Синтезированы поликристаллы твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) и из них методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы. Изучены диэлектрические свойства приготовленных монокристаллических образцов твердых растворов в переменных электрических полях частотой $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Установлены релаксационный характер комплексной диэлектрической проницаемости, природа диэлектрических потерь, а также прыжковый механизм переноса заряда в образцах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$. Показано, что в образцах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ с увеличением x проводимость, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда по локализованным состояниям в запрещенной зоне уменьшаются, а энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний и их концентрация увеличиваются.

Ключевые слова: $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$, монокристаллы, диэлектрическая проницаемость, проводимость, частотная дисперсия, диэлектрические потери

DOI: 10.31857/S0002337X24070018, EDN: LRGDHK

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы TlGaS_2 и TlGaSe_2 имеют высокую фоточувствительность [1, 2], эффект памяти [3] и в них наблюдается последовательность структурных фазовых переходов [4]. Рентгенографическим методом были обнаружены различные модификации кристаллов TlGaSe_2 [5]. Результаты низкотемпературных рентгенографических исследований монокристаллов TlGaS_2 и TlGaSe_2 приведены в работе [6].

Изучена дисперсия показателя преломления в кристаллах $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.02$) и $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) методом ин-

терференции [7]. В кристаллах, исследованных при длинах волн, превышающих соответствующие экситонные пики, имеются области аномальной дисперсии; предлагается объяснение этого явления. Изучена прыжковая проводимость монокристаллов TlGaS_2 как на постоянном [8], так и на переменном токе [9].

Результаты изучения влияния γ -радиации [10] и электронного облучения [11] на проводимость и электрические характеристики монокристаллов TlGaS_2 показали следующее. Ионизирующее излучение с ростом дозы приводит к значительному увеличе-

нию удельной электропроводности и уменьшению диэлектрической проницаемости TlGaS_2 в области температур 80–320 К.

Таким образом, слоистые соединения типа TlGaX_2 ($X - \text{S, Se, Te}$) [1–11] и твердые растворы на их основе $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ [12, 13] перспективны для использования в качестве активных элементов полупроводниковых оптоэлектронных устройств видимого диапазона. Прямая и непрямая запрещенные зоны (E_g) TlGaSe_2 составляют 2.08 и 1.93 эВ соответственно [14]. Для TlGaSe_2 в работе [15] приведены следующие данные для E_g : 1.95 эВ для не прямой запрещенной зоны и 2.11 эВ для прямой запрещенной зоны. E_g соединения TlGaS_2 при 10 К составляет 2.62 эВ [16], а оптическая не прямая и прямая запрещенные зоны – 2.45 и 2.63 эВ [17]. Кристаллы TlGaSe_2 и TlGaS_2 имеют слоистую структуру и характеризуются анизотропией физических свойств. Кристаллы TlGaSe_2 и TlGaS_2 могут быть изготовлены в виде двумерных (2D) слоистых структур благодаря слабым силам Ван-дер-Ваальса между соседними монослоями. TlGaSe_2 и TlGaS_2 являются полупроводниками p -типа. Измерения фотопроводимости и удельного электросопротивления показали наличие акцепторных состояний, например, для TlGaSe_2 – это уровни с энергией 0.21–0.43 эВ выше валентной зоны. Эти акцепторные состояния относятся к структурным дефектам и примесям [15, 18]. Сопротивления TlGaSe_2 при комнатной температуре анизотропны ($\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} \approx 10^5$): значения удельного сопротивления вдоль плоскости $\rho_{\parallel} = 2.7\text{--}2 \times 10^4$ Ом см [15, 18, 19], поперек плоскости $\rho_{\perp} = 10^4\text{--}10^{10}$ Ом см [15, 19, 20]. TlGaSe_2 имеет следующие значения подвижности носителей тока: 23–99 см²/(Вс) для электронов [19] и 61–65 см²/(Вс) для дырок [15, 18, 19].

Получены слоистые легированные кристаллы как на основе TlGaS_2 [21–35], так и на основе TlGaSe_2 [36–40]. Регулируя в составе $\text{TlGaS}_2\text{--TlGaSe}_2$ соотношение S и Se, можно настроить постоянные решетки и ширину запрещенной зоны для создания оптоэлектронных устройств. Исследования кристаллов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ показали, что они характеризуются замет-

ным изменением физических свойств в зависимости от состава [12, 13] и интенсивным спектром фотолюминесценции в видимом диапазоне для всех составов.

Экспериментальные результаты показывают изменение физических характеристик образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ при изменении их состава и толщины. Значения физических параметров твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ (ширины запрещенной зоны, проводимости, диэлектрической проницаемости) могут как уменьшаться, так и повышаться с увеличением концентрации Se.

Цель настоящей работы – изучение влияния состава полученных твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($x = 0\text{--}1$) на их диэлектрические характеристики и установление механизма переноса заряда в них в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сначала по известной методике синтезировали TlGaS_2 и TlGaSe_2 [30–35, 38, 39]. В качестве исходных компонентов использовали: Tl (Тл00), Ga (Ga 5N), Se (ОСЧ 15-2), S (ОСЧ 16-5). Стехиометрические количества соответствующих элементов (компонентов) взвешивались и помещались в кварцевую ампулу для синтеза тройных соединений TlGaS_2 и TlGaSe_2 . Поликристаллы TlGaS_2 и TlGaSe_2 получали сплавлением исходных компонентов в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах в электропечи. Исходные компоненты в ампулах нагревали на 5 К выше температур плавлений (T_m) соединений TlGaS_2 ($T_m = 1170 \pm 1$ К) и TlGaSe_2 ($T_m = 1077 \pm 1$ К). Ампулы выдерживали 2 ч при этих T_m и затем температуру понижали до 1010 К и выдерживали в течение 5–7 ч. После этого ампулы с синтезированными веществами TlGaS_2 и TlGaSe_2 охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методом дифференциального термического анализа с помощью анализатора STA 449 F3 Jupiter и методом рентгенофазового анали-

за. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре типа D8-ADVANCE (CuK_α -излучение).

Твердые растворы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях соединений TlGaS_2 и TlGaSe_2 . Образцы заданных составов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ навеской загружали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 10^{-3} Па и запаивали. Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ проводили в вышеуказанных условиях получения TlGaS_2 и TlGaSe_2 .

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера из полученных поликристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$. Стехиометрические количества $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ взвешивались и помещались в кварцевые ампулы для выращивания. Затем ампулы вакуумировали до давления 10^{-3} Па, герметизировали и помещали в вертикальную двухзонную (первая зона “горячая”, вторая – “холодная”) печь. Для выращивания чистых кристаллов TlGaS_2 и TlGaSe_2 температуры первой и второй зон печи устанавливались равными 1173, 1063 К для TlGaS_2 и 1077, 1057 К для TlGaSe_2 соответственно. В этих условиях проводили выращивание твердых растворов. Скорость перемещения ампулы с твердым раствором $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ в печи составляла 0.3–0.5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации – 25 ± 2 К.

Диэлектрические коэффициенты образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) измерены резонансным методом [30–33, 41]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц.

Монокристаллические образцы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов к образцам использована серебряная паста. Диэлектрические свойства образцов измерены в направлении, перпендикулярном слоям кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$. Толщина изученных образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ составляла от 0.03 до 0.08 см. Все диэлектрические измерения проведены при 298 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

Диэлектрические свойства и электропроводность выращенных монокристаллов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ измеряли на переменном токе. Образцы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) в условиях эксперимента находились в параэлектрической фазе. Рентгенограммы образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ при комнатной температуре показывают, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Данные РФА исходных соединений TlGaS_2 и TlGaSe_2 согласуются с данными [19, 24, 39, 42]. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы TlGaS_2 и TlGaSe_2 . На основе рентгеновских данных мы определили параметры решетки $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$. Образцы имеют моноклинную сингонию (пр. гр. $C/2c$, $Z = 16$, № 15), параметры элементарной ячейки меняются в интервале от $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.603^\circ$ для TlGaS_2 до $a = 15.623$, $b = 10.773$, $c = 10.744$, $\beta = 100.04^\circ$ для TlGaSe_2 .

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ при $x = 0, 0.4, 0.8$ и 1.0 . Видно, что во всем изученном диапазоне частот существенную дисперсию претерпевала ϵ' монокристалла TlGaSe_2 (рис. 2, кривая 1). С увеличением частоты в диапазоне 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц значение ϵ' TlGaSe_2 уменьшалось в 4 раза. Такой ход зависимости $\epsilon'(f)$ свидетельствует о релаксационной дисперсии [43]. С увеличением x частотные зависимости ϵ' ослабевали, и для TlGaS_2 диэлектрическая проницаемость практически не зависела от частоты во всем изученном диапазоне частот (рис. 2, кривая 4). Из кривых 2 и 3 на рис. 2 видно, что диэлектрическая проницаемость образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ сначала растет с ростом частоты, а затем уменьшается, проходя через минимум, и достигает высо-

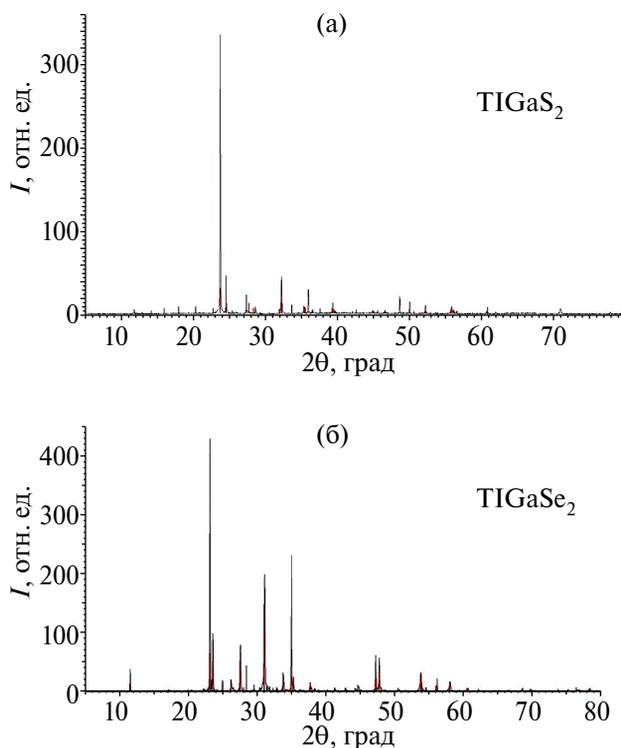


Рис. 1. Рентгенограммы соединений TiGaS_2 (а) и TiGaSe_2 (б) ($T = 298 \text{ K}$).

кочастотного значения. Такое поведение ϵ' в зависимости от частоты характерно для резонансной дисперсии.

Диэлектрическая проницаемость зависела также от состава кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Ощутимо эта зависимость проявлялась при сравнительно низких частотах. На рис. 3 показана зависимость ϵ'

от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$. С увеличением x от 0 до 1 ϵ' уменьшалась от 87.8 до 23.5. При высоких частотах зависимость ϵ' от состава $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ была слабой. Так, при $f \geq 3.2 \times 10^6 \text{ Гц}$ значения диэлектрической проницаемости монокристаллов TiGaSe_2 и TiGaS_2 почти совпадали (рис. 2).

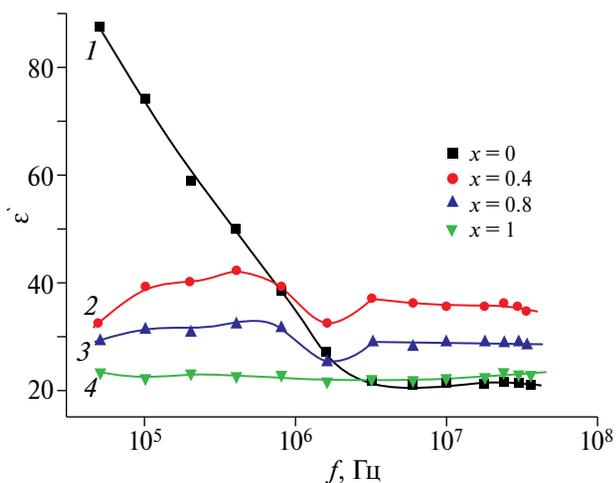


Рис. 2. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298 \text{ K}$).

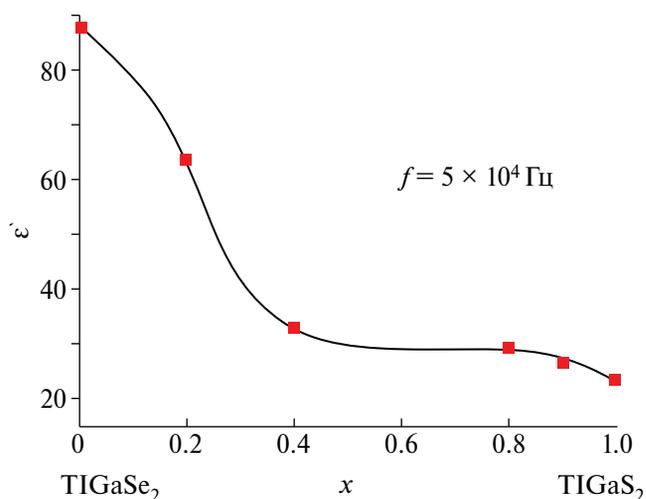


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$.

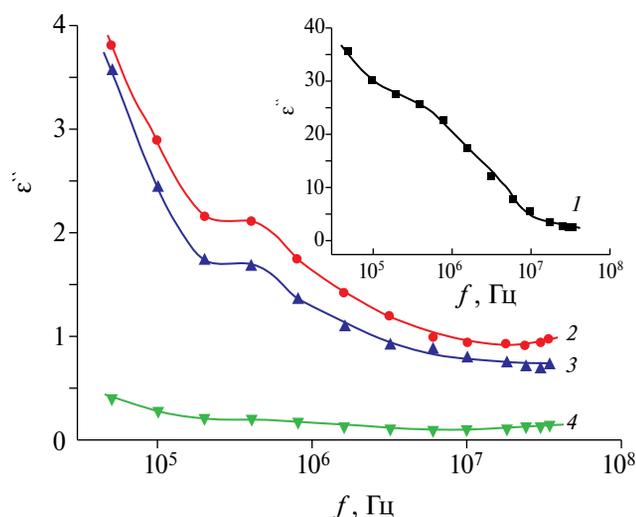


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ K).

Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ свидетельствуют о релаксационной дисперсии (рис. 4). На рис. 5 приведена зависимость ϵ'' от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ показаны на рис. 6. В монокристалле TiGaSe_2 зависимость $\text{tg}\delta(f)$ проходила через максимум при частоте $f = 1.6 \times 10^6$ Гц с дальнейшим резким спадом (рис. 6, кривая 1). Наличие максимума на кривой $\text{tg}\delta(f)$ свидетельствует о релаксационных потерях [43] в монокристалле TiGaSe_2 . Кривые 2, 3 и 4 на рис. 6 характеризовались гиперболическим спадом, свидетельствующим о потерях, обусловленных сквозной проводимостью. Увеличение x в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ приводило к уменьшению $\text{tg}\delta$ (рис. 6).

Нами изучена также частотно-зависимая проводимость (σ_{ac}) твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ (рис. 7). Значения σ_{ac} для твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ по мере увеличения x от 0 до 1 в условиях эксперимента снизились примерно на два порядка. На рис. 8 приведена зави-

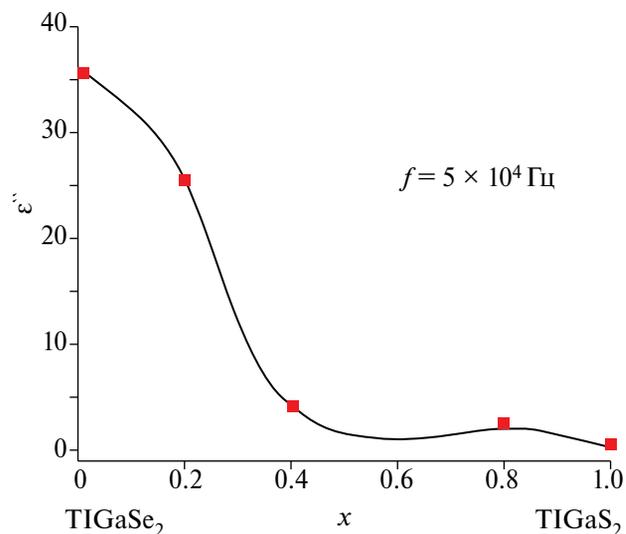


Рис. 5. Зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

симостью проводимости твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ от состава при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Во всех изученных твердых растворах на частотной зависимости $\sigma_{ac}(f)$ (рис. 7) наблюдались степенные участки $\sigma_{ac} \sim f^n$. В кристалле TiGaSe_2 вначале имела место зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, которая затем становилась пологой. В кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x > 0$ сублинейные участки $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ сменялись суперлинейными ($n > 1$).

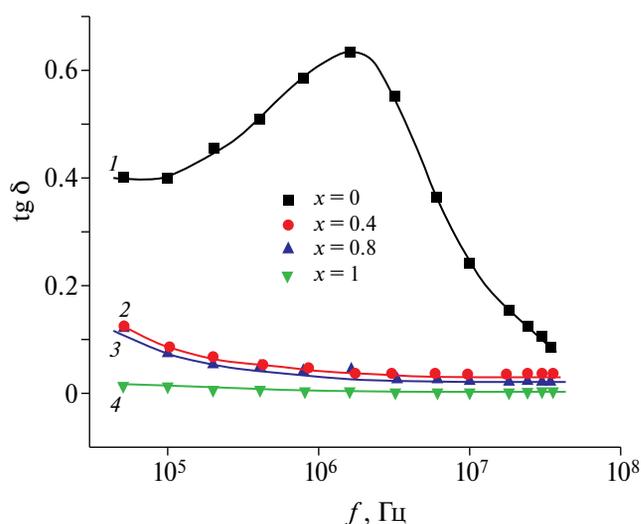


Рис. 6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ от частоты при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ K).

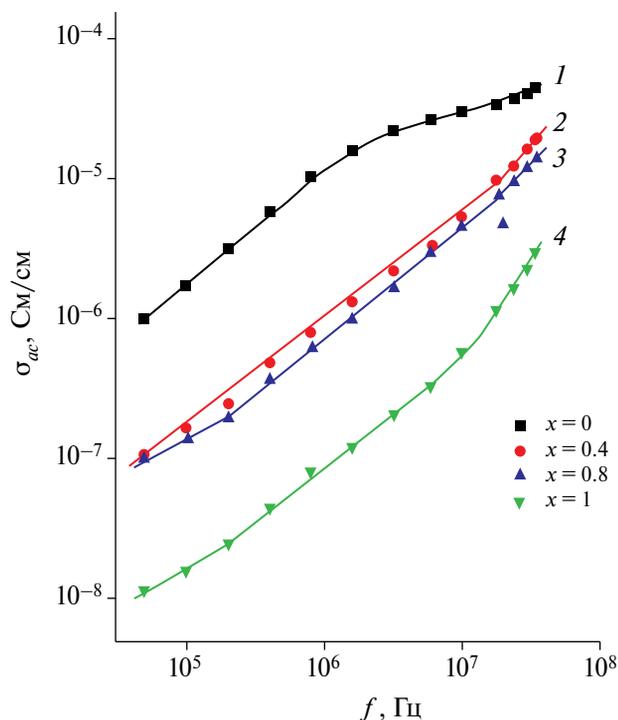


Рис. 7. Частотно-зависимая проводимость кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ К).

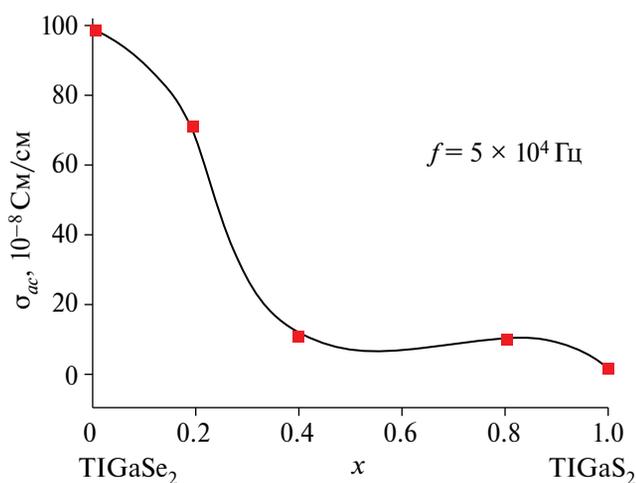


Рис. 8. Зависимость проводимости твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ от состава при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Сублинейная (степенная) частотная зависимость проводимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ материала указывает на прыжковый характер транспорта заряда [44]. При этом такая зависимость обычно связывается с прыжками носителей заряда по локализованным состояниям с участием фононов. Это так называемая релаксационная прыжковая проводимость [45]. Вещественная часть про-

водимости при сравнительно низких частотах определяется фононным механизмом, а с ростом частоты внешнего поля преобладающей становится бесфононная прыжковая проводимость. Такая проводимость характеризуется суперлинейной зависимостью $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n > 1$.

В силу сказанного полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ для кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми [31, 44]. По экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ в рамках модели Мотта вычислили плотность состояний на уровне Ферми (N_F):

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

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, 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 (т.е. частота попыток перехода электрона при релаксационной прыжковой проводимости).

Полученные для плотности состояний N_F значения приведены в табл. 1. При вычислениях N_F для радиуса локализации взяты значения: $a = 34 \text{ \AA}$ для TlGaSe_2 [7, 24] и $a = 14 \text{ \AA}$ для TlGaS_2 [8, 9]. Значения v_{ph} для TlGaSe_2 и TlGaS_2 составляли 10^{12} Гц [24, 26].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе, расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [31, 44]:

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

Как видно из формулы (2), с ростом частоты характерная длина прыжка уменьшается. Вычисленные по формуле (2) средние расстояния прыжков в области релаксационной прыжковой проводимости ($\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$) в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ приведены в 3-м столбце табл. 1. Суперлинейный

Таблица 1. Параметры локализованных состояний в монокристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$, полученные из электрических измерений на переменном токе при 298 К

x	$N_F, \text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	$R, \text{Å}$	$\tau, \text{с}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$N_t, \text{см}^{-3}$
0	7.5×10^{18}	240	1.2×10^{-6}	0.005	3.8×10^{16}
0.4	2.2×10^{18}	198	1.1×10^{-7}	0.029	6.2×10^{16}
0.8	1.7×10^{19}	82	1.0×10^{-7}	0.053	8.7×10^{17}
1	5.9×10^{18}	81	9.9×10^{-8}	0.15	8.8×10^{17}

характер частотной зависимости вещественной части проводимости при высоких частотах связан с переходом от режима проводимости с переменной (зависящей от частоты) длиной прыжка к режиму с независимой от частоты оптимальной длиной прыжка.

Вычисленное значение R позволило по формуле

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

определить среднее время прыжков в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ (4-й столбец в табл. 1).

По формуле [31, 44]

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

в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (ΔE), а по формуле

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

вычислена концентрация глубоких ловушек, ответственных за перенос заряда на переменном токе (N_t). Эти значения приведены в 5-м и 6-м столбцах табл. 1.

Из табл. 1 видно, что увеличение x от 0 до 1 в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ приводит к уменьшению средних значений времени и длины прыжков, а также к увеличению энергетического разброса локализованных вблизи уровня Ферми состояний и концентрации глубоких ловушек, по которым осуществляется перенос носителей заряда в переменных электрических полях.

Таким образом, установлено, что изменение частоты приложенного переменного

электрического поля и состава монокристаллов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ позволяет изменять диэлектрические коэффициенты и проводимость, а также варьировать параметры локализованных состояний в запрещенной зоне твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из предварительно синтезированных поликристаллов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы. Изучены комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ в переменных электрических полях. Выявлена частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости (σ_{ac}) монокристаллических образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ в интервале $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Установлено, что наряду с потерями, обусловленными сквозной проводимостью, в $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ проявляются также релаксационные потери. Увеличение x в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ привело к уменьшению действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости на переменном токе.

В монокристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ имеет место прыжковый механизм переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. В рамках модели Мотта вычислены параметры локализованных состояний в образцах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$: плотность состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 2.2 \times 10^{18} - 1.7 \times 10^{19} \text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ и их энергетический

разброс $\Delta E = 0.005\text{--}0.15$ эВ, среднее время $\tau = 9.9 \times 10^{-8}\text{--}1.2 \times 10^{-6}$ с и расстояние прыжков $R = 81\text{--}240$ Å. Увеличение x от 0 до 1 в $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaS}_2)_x$ приводило к уменьшению средних значений времени и длины прыжков, а также к увеличению энергетического разброса локализованных вблизи уровня Ферми состояний и концентрации глубоких ловушек в запрещенной зоне, ответственных за перенос носителей заряда в переменных электрических полях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/1-M-07).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* Optoelectronic and Electrical Properties of TlGaS_2 Single Crystal // *Phys. Status Solidi A*. 2005. V. 202. № 13. P. 2501–2507. <https://doi.org/10.1002/pssa.200521190>
2. *Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F.* Влияние “отрицательного химического” давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле TlInS_2 // *ФТТ*. 2009. Т. 51. № 12. С. 2365–2370.
3. *Delice S., Isik M., Gasanly N.M.* Thermoluminescence Properties and Trapping Parameters of TlGaS_2 Single Crystals // *J. Lumin.* 2022. V. 244. P. 118714. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118714>
4. *Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф.* Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TlGaSe_2 при низких температурах // *ФТТ*. 1998. Т. 40. № 7. С. 1328–1331.
5. *Плющ О.Б., Шелег А.У.* Политипизм и фазовые переходы в кристаллах TlInS_2 и TlGaSe_2 // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 5. С. 873–877.
6. *Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М.* Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 // *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 11. С. 39–42.
7. *Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М.* Дисперсия показателя преломления в кристаллах $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.02$) и $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) // *ФТП*. 2005. Т. 39. № 7. С. 811–813.
8. *Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М.* Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS_2 и TlInS_2 // *ФТТ*. 1998. Т. 40. № 4. С. 612–615.
9. *Мустафаева С.Н.* Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TlGaS_2 // *ФТТ*. 2004. Т. 46. № 6. С. 979–981.
10. *Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф.* Влияние γ -облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов TlGaS_2 // *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 1. С. 68–70.
11. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Мустафаева С.Н.* Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики монокристаллов TlInS_2 и TlGaS_2 // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 9. С. 1754–1757.
12. *Gasanly N.M.* Compositional Dependence of Refractive Index and Oscillator Parameters in $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ Layered Mixed Crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 1. P. 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.064>
13. *Isik M., Gasanly N.M.* Ellipsometry Study of Interband Transitions in $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2-x}$ Mixed Crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Opt. Commun.* 2012. V. 285. № 20. P. 4092–4096. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.06.029>
14. *El-Nahass M.M., Sallam M.M., Rahman S.A., Ibrahim E.M.* Optical, Electrical Conduction and Dielectric Properties of TlGaSe_2 Layered Single Crystal // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. № 5. P. 488–499. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.020>
15. *Johnsen S., Liu Z., Peters J.A., Song J. H., Peter S.C., Malliakas C.D., Cho N.Ki.,*

- Jin H., Freeman A.J., Wessels B.W., Kanatzidis M.G.* Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe₂ for Radiation Detectors // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 12. P. 3120–3128.
<https://doi.org/10.1021/cm200946y>
16. *Song H.-J., Yun S.-H., Kim W.-T.* Photoluminescence Properties of TlGaS₂ and TlGaS₂:Er³⁺ Single Crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 56. № 6. P. 787–790.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00265-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00265-7)
17. *Gasanly N.M.* Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TlGaS₂, TlGaSe₂, and TlInS₂ Layered Single Crystals // *J. Korean Phys. Soc.* 2010. V. 57. № 1. P. 164–168.
<https://doi.org/10.3938/JKPS.57.164>
18. *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* Hall Effect, Space-Charge Limited Current and Photoconductivity Measurements on TlGaSe₂ Layered Crystals // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. V. 19. № 3. P. 505–509.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/3/039>
19. *Shaban H.T.* Measurements of Transport Properties of TlGaSe₂ Crystals // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 119. № 1–2. P. 131–134.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.034>
20. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 691 p. ISBN-13 9783540404880
21. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Джаббарлы А.И.* Перенос заряда и термо-э.д.с. в монокристалле (TlInSe₂)_{0.2}(TlGaTe₂)_{0.8} // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 3. С. 267–271.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15030112>
22. *Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Мамедов А.Н., Алджанов М.А., Керимова Э.М., Наджафзаде М.Д.* Диэлектрические свойства и теплоемкость твердых растворов (TlInSe₂)_{1-x}(TlGaTe₂)_x // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 8. С. 843–849.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15080059>
23. *Матиев А.Х., Янарсаев А.В., Хамидов М.М.* Дисперсия показателя преломления в кристаллах Tl_{1-x}Ag_xGaSe₂ (0 ≤ x ≤ 0.025) // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 6. С. 718–720.
24. *Мустафаева С.Н., Асадов С.М., Годжаев М.М., Магеррамов А.Б.* Комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость полученных твердых растворов (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x в переменных электрических полях // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1168–1174.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16110105>
25. *Ünlü B.A., Karatay A., Yüksek M., Ünver H., Gasanly N., Elmali A.* The Effect of Ga/In Ratio and Annealing Temperature on The Nonlinear Absorption Behaviors in Amorphous TlGa_xIn_(1-x)S₂ (0 ≤ x ≤ 1) Chalcogenide Thin Films // *Opt. Laser Technol.* 2020. V. 128. P. 106230.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106230>
26. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* Диэлектрические и оптические свойства синтезированных твердых растворов TlGa_{1-x}Er_xS₂ (x = 0; 0.001; 0.005 и 0.01) // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13120129>
27. *Мустафаева С.Н., Асадов С.М.* Диэлектрические свойства и электропроводность легированного серебром монокристалла TlGaS₂ // *ФТП.* 2018. Т. 52. № 2. С. 167–170.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.02.45438.8517>
28. *Karabulut O., Yilmaz K., Boz B.* Electrical and Optical Properties of Co Doped TlGaS₂ Crystals // *Cryst. Res. Technol.* 2011. V. 46. № 1. P. 79–84.
<https://doi.org/10.1002/crat.201000486>
29. *Bakran H., Yakut S., Bozoglu D., Deger D., Ismailova P., Mustafaeva S., Hasanov A., Ulutas K.* The Effect of Fe Content on The Dielectric Properties of TlGa_(0.999)Fe_(0.001)S₂ Thin Films // *Physica B: Condens. Matter.* 2024. V. 685. P. 416031.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416031>
30. *Мустафаева С.Н.* Диэлектрические свойства монокристаллов TlGa_{1-x}Mn_xS₂ (0 ≤ x ≤ 0.03) // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 5. С. 530–533.
31. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С., Джабаров А.И., Лукичев В.Ф.* Электронные, диэлектрические свойства и перенос заряда в монокристалле TlGaS₂:Nd³⁺ на постоянном и переменном токе // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 4. С. 428–436.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
32. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н.* Механизм переноса заряда в TlSb_{1-x}Ga_xS₂ (x = 0, 0.03) на переменном токе // *Неорган. ма-*

- териалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1257–1261. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120028>
33. Асадов С.М., Мустафаева С.Н. Диэлектрические потери и перенос заряда в легированном сурьмой монокристалле TlGaS_2 // ФТТ. 2018. Т. 60. № 3. С. 495–498. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.03.45551.266>
34. Асадов М.М., Кязимов С.Б., Гасанов Н.З. Фазовая T - x -диаграмма системы TlGaS_2 - TlFeS_2 и ширина запрещенной зоны монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.01$) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1110–1113.
35. Мустафаева С.Н. Влияние частоты на электрические и диэлектрические свойства монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ ($x = 0.005, 0.02$) // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 145–148.
36. Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М. Диаграмма состояния системы TlGaSe_2 - CuGaSe_2 // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 1168–1170.
37. Матиев А.Х., Янарсаев А.В., Успажигов Р.Т., Евтеева Р.М. T - x -диаграмма системы TlGaSe_2 - AgGaSe_2 // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 730–732. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070118>
38. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Влияние состава кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2346–2350.
39. Мустафаева С.Н., Асадов С.М. Диэлектрические свойства и проводимость кристаллов $(1-x)\text{TlGaSe}_2$ $x\text{Tm}$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 662–667. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070023>
40. Yoon C.S., Kim B.H., Cha D.J., Kim W.T. Electrical and Optical Properties of TlGaSe_2 and TlGaSe_2 :Co Single Crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Suppl. 3. P. 555–557. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.555>
41. Мустафаева С.Н. Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74–79.
42. Delgado G.E., Mora A.J., Pérez F.V. González J. Crystal Structure of the Ternary Semiconductor Compound Thallium Gallium Sulfide, TlGaS_2 // Phys. B. 2007. V. 391. № 2. P. 385–388. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030>
43. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высш. школа, 1986. 368 с.
44. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
45. Ормонт М.А. Смена механизма переноса в области перехода от сублинейности к суперлинейности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников // ФТП. 2015. Т. 49. № 10. С. 1314–1319.