

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Yb-ЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА $TlInS_2$ ¹

© 2024 г. С.М. Асадов^{a,b*}, С.Н. Мустафаева^c, С.С. Гусейнова^c, В.Ф. Лукичев^d

^a Министерство науки и образования Азербайджана,
Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии
(НИИ ГПНГХ АГУНП)», Баку, Азербайджан

^b Министерство науки и образования Азербайджана,
Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^c Министерство науки и образования Азербайджана,
Институт физики, Баку, Азербайджан

^d Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия
*e-mail: mirasadov@gmail.com; salim7777@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

На геометрически оптимизированных суперъячейках $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ с использованием теории функционала плотности (DFT) рассчитаны электронные свойства образцов. Рассчитана также энтальпия образования $TlInS_2$. Установлено, что $TlInS_2$ имеет слоистую моноклинную сингонию с пространственной группой $C2/c - C_{2h}^2$. В образцах изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$), действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости в переменных электрических полях (ас-проводимость — σ_{ac}) поперек слоев в области частот $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ ат\% } Yb >$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжковой проводимости носителей заряда по состояниям, лежащим в окрестности уровня Ферми. Оценены плотность и энергетический разброс состояний вблизи уровня Ферми, среднее время и расстояние прыжков, концентрация ловушек, ответственных за проводимость $TlInS_2 < 1 \text{ ат\% } Yb >$ на переменном токе.

Ключевые слова: DFT-расчет, суперъячейка Yb-легированного $TlInS_2$, электронная структура, энтальпия образования, монокристаллы $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат\% } Yb >$, диэлектрическая проницаемость и ас-проводимость.

DOI: 10.31857/S0044453724010017, **EDN:** SHNRHM

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $TlInS_2$ относится к семейству полупроводниковых тройных соединений $A^{III}B^{III}C^{VI}$. Эти кристаллические материалы обладают полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами и могут быть использованы как активная среда для фотоприемников видимого и среднего ИК-диапазона [1]. Кристаллическая структура соединения $TlInS_2$ характеризуется образованием различных полиморфных модификаций: моноклинная [2, 3], ромбическая [2], тетрагональная [4], гексагональ-

ная [5] и триклинная сингония [6]. Соединение $TlInS_2$ с моноклинной сингонией имеет слоистую структуру и характеризуется анизотропией физических свойств. На свойства кристаллов $TlInS_2$ сильно влияют, в частности, атомы легирующих элементов [7]. Одним из легирующих элементов для полупроводников являются лантаноиды [7, 8].

Цель настоящей работы — расчет структурных параметров, электронной структуры и энтальпии образования суперъячеек $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ методом функционала плотности (DFT), а также изучение влияния легирования иттербием

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

(1 ат.%) на диэлектрические коэффициенты и проводимость выращенных монокристаллических образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ в переменных электрических полях радиочастотного диапазона при 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

DFT-расчет. Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний проводили на основе теории функционала плотности (DFT) с помощью квантово-химического пакета ATK [7]. В качестве исходных электронных конфигураций рассматривали атомы в основном состоянии: Tl — [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, In — [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$, S — $3s^23p^4$, Yb — [Xe] $4f^{14}6s^2$. Электроны остова описывали с помощью псевдопотенциалов Вандербиля. Использовали суперъячейки $TlInS_2$, содержащие 32 атома, а также примеси атомов Yb. В DFT-расчетах свойств эффекты обмена и корреляции в общую энергию системы учитывали в рамках приближения локальной плотности (LDA) и приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [9,10]. Вычисления изменения значений энергии выполнены для базисного набора, включающего в себя валентные s -, p - и d -орбитали атомов компонентов $TlInS_2 < Yb >$ с помощью приближения низкоэнергетического ядра, где состояния ядра пересчитываются после каждой итерации.

Геометрия элементарной ячейки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ была оптимизирована. При структурной оптимизации суперъячейки позиции ионов, форма и объем элементарной ячейки $TlInS_2 < Yb >$ изменялись незначительно. Для построения базиса использовали плоские волны с кинетической энергией ≤ 300 эВ. Энергия отсечки плоской волны в расчетах самосогласованного поля выбиралась такой, чтобы сходимость по полной энергии элементарной ячейки была не хуже 5×10^{-6} эВ/атом. Порог сходимости для межатомных сил составлял 10^{-4} эВ/Å. Выбор k -точек обратной решетки проводили при помощи метода Monkhorst–Pack [11]. Для разбиения зоны Бриллюэна применяли k -сетку $2 \times 2 \times 2$. Указанный выбор величин для расчета электронных состояний обеспечивает высокую точность вычислений параметров суперъячейки $TlInS_2$ [7].

С использованием оптимизированных параметров элементарной ячейки рассчитывали энергию (энтальпию) образования $TlInS_2$ при нулевой температуре по уравнению [12]:

$$E_f = \left(\frac{1}{2} \right) [E_{TlInS_2}^{total} - (E_{Tl} + E_{In} + 2E_S)], \quad (1)$$

где $E_{TlInS_2}^{total}$ — полная энергия соединения на формульную единицу $TlInS_2$; E_{Tl} , E_{In} и E_S — энергии элементов Tl, In и S соответственно (в расчете на один атом).

Приготовление образцов. Синтез поликристаллов. В качестве исходных компонентов для синтеза соединений $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ использовали особо чистые химические элементы Tl (Тл 00), In (Ин00), S («ос.ч.» 16-5) и Yb (99.99%). Поликристаллы синтезировали однократным методом [13]. Синтезированные $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ отжигали при 670 К в течение 120 ч. Завершенность синтеза поликристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. ДТА проводили на установке STA 449 F3 Jupiter. РФА порошковых образцов проводили на дифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме $0.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (Cu K_α -излучение; $\lambda = 1.5418$ Å) при 40 кВ и 40 мА.

Выращивание монокристалла. Из синтезированных поликристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ методом Бриджмена–Стокбаргера выращивали монокристаллы [13]. Скорость роста монокристалла составляла 0.1 мм/ч. Образец $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ в ампуле, помещенной в горячую зону печи, расплавлялся. Расплав выдерживали при 1050 К в течение 1–2 ч. После выращивания образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ обе температурные зоны печи установки Бриджмена одновременно охлаждали со скоростью 10–20 К/ч до 670 К и в течение 120 ч проводили гомогенизирующий отжиг. Выращенные таким образом монокристаллы $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ имели моноклинную сингонию с пространственной группой (пр. гр.) $C2/c - C_{2h}^6$.

Диэлектрические свойства. Диэлектрические коэффициенты образцов монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ измеряли резонансным методом с помощью куметра BM 560 [14]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц. Для электрических измерений образцы готовили в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической c -оси кристалла $TlInS_2$ с моноклинной сингонией. В качестве электродов к образцам использовалась серебряная паста. Толщина образцов из $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ составляла 200 мкм, а площадь обкладок — 4×10^{-2} см². Диэлектрические измерения проводили при 298 К. При измерениях монокристаллических образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ воспроизводимость положения резонанса состав-

ляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности — ($Q = 1/tg\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы резонатора. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4 % для реальной части диэлектрической проницаемости (ϵ') и 7 % — для диэлектрических потерь ($tg\delta$) [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры кристаллической решетки. В процессе легирования химических соединений физические свойства изменяются, в частности, в зависимости от того, какое положение занимает легирующий атом в объеме кристаллической структуры соединения. Суперъядейки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ сформировывали таким образом, чтобы атомы компонентов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ занимали заданное положение в решетке с моноклинной сингонией. Влияние легирующего элемента Yb на смещение атомов $TlInS_2$ относительно узлов идеальной кристаллической решетки $TlInS_2$ оценили среднеквадратичным смещением:

$$MSAD = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_i (R_i - R_i^{ideal})^2,$$

где $MSAD$ — среднеквадратичное смещение атомов, i — индексы всех атомных позиций R_i для N атомов, R_i^{ideal} — координаты узлов кристаллической решетки.

Частичное замещение индия в $TlInS_2$ легирующим иттербием (Yb) не меняет расположения атомов в суперъядейке кристалла $TlInS_2$, и степень локальных деформаций кристаллической решетки — незначительная (<1%) (рис. 1). Вышеуказанные выводы согласуются со структурой $TlInS_2$ ($Tl^+In^{3+}S_2^{2-}$), где каждый катион In^{3+} образует четыре ковалентные связи с четырьмя ближайшими анионами S_2^{2-} . В этом случае ионный радиус легирующего Yb^{3+} (0.86 Å) ближе к ионному радиусу In^{3+} (0.80 Å), чем к ионному радиусу Tl^{1+} (1.50 Å).

Оптимизацию геометрии структуры $TlInS_2$ выполняли так, чтобы силы, действующие на атомы со стороны всей системы, не превышали 0.1 эВ/Å. Результаты DFT расчета оптимизированных параметров кристаллической решетки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ приведены в табл. 1. При DFT-расчетах учет вклада спин-орбитального взаимодействия в обменно-корреляционную энергию (GGA-PBE) уменьшает погрешности между расчетными и экспериментальными значениями параметров решетки.

Энтальпия образования. В расчетах энергии образования $TlInS_2$ использованы стандартные состояния элементов — Tl (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194)), In (тетрагональная сингония, пр. гр. In/mmc (№ 139)) и S (орто-

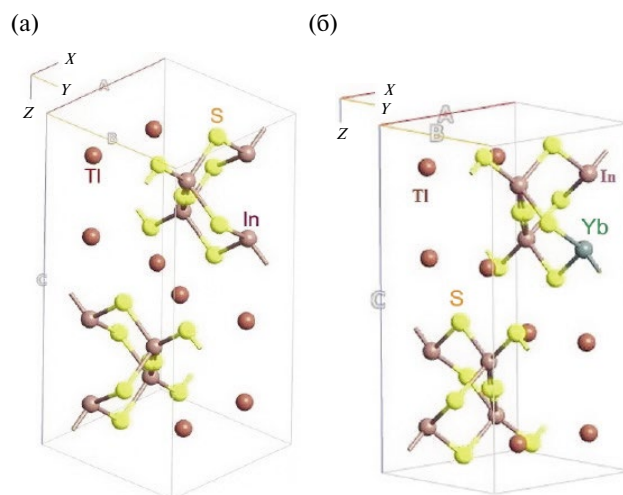


Рис. 1. Атомная структура элементарной ячейки кристаллов $TlInS_2$ (а) и $TlInS_2 < Yb >$ (б) с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$).

Таблица 1. DFT-рассчитанные и экспериментальные значения параметров решетки суперъядеек размером $2 \times 2 \times 2$ кристалла $TlInS_2$ с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$)

Параметры решетки, Å	DFT-расчет		Эксперимент	
	LDA	GGA-PBE	[5]	[15]
a	10.902	10.952	10.95	10.90
b	10.945	10.957	10.95	10.94
c	15.181	15.177	15.14	15.18
β°	96.883	96.883	100	100.21
Z	16	16	16	16

ромбическая сингония, пр. гр. $Fddz$ (№ 70)) при 298.15 К. В случае DFT GGA-PBE-расчета вычисленная нами энтальпия образования ($E_f \approx \Delta H^0$) соединения $TlInS_2$ с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) при $T = 0$ К приведена в табл. 2. Сопоставление расчетных данных H^0 соединения $TlInS_2$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) указывает на разброс значений энтальпии в пределах ~20% (табл. 2). Как видно, DFT GGA-PBE-рассчитанная нами энтальпия образования $TlInS_2$ составила –237.15 кДж/моль и лежит в пределах GGA+U-расчетных [16] значений энтальпии $TlInS_2$.

Зонная структура. В зонной структуре суперъядейки $TlInS_2$ минимум валентной зоны и максимум зоны проводимости расположены в точке Γ зоны Бриллюэна (рис. 2).

$TlInS_2$ является полупроводником p -типа с прямой шириной запрещенной зоны (E_g). Результаты DFT-расчета E_g без учета эффекта спин-орбитальной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия в $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ приведены в табл. 3.

Таблица 2. DFT GGA-PBE-вычисленная энтальпия образования соединения $TlInS_2$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) (на формульную единицу)

Соединение	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	
	DFT GGA-PBE	GGA / GGA+U / R2SCAN
$TlInS_2$ ($C2/c$)	237.15	297.56 [16]

DFT-рассчитанные E_g $TlInS_2$ меньше экспериментальных значений. Такую разницу в значениях E_g можно учитывать вкладом обменно-корреляционного взаимодействия в E_g в виде поправки [18]: $E_g = \varepsilon_g + \Delta_{xc}$, где E_g – ширина оптической щели, ε_g – НОМО–ЛУМО-щель, Δ_{xc} – обменно-корреляционная поправка. При замещении атома In атомом легирующего Yb в решетке $TlInS_2$ происходит уменьшение энергетической щели. Это приводит к смещению зоны проводимости в сторону энергии Ферми (E_F) (рис. 2б).

Плотности электронных состояний (DOS). Результаты DFT-расчетов парциальной плотности состояний (PDOS) и DOS $TlInS_2$ приведены на рис. 3.

В максимуме валентной зоны преобладают p -состояния атомов S ($3p^4$) и Tl ($6p^1$ тогда как в минимуме зоны проводимости преобладают s - и p -состояния атомов In ($5s^2$), S ($3p^4$) и малые вклады p -состояний атомов Tl ($6p^1$) и In ($5p^1$). $6p^1$ -состояния атомов Tl гибридизуются с $6s^2$ -состоянием Tl ниже энергии Ферми (E_F). В то же время s - и p -состояния Tl гибридизуются с p -состоянием атомов In ($5p^1$) ниже и выше E_F . Спектры PDOS $TlInS_2 < Yb >$ кроме вышеуказанных состояний включают также очень малые вклады f^{4-} и s^2 -состояния атомов Yb ($4f^{14}$) и ($6s^2$) в плотность состояний.

Диэлектрические свойства. Для измерения диэлектрических характеристик использовали монокристаллические образцы $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$, выращенные нами. РФА показал, что образцы имели моноклинную сингонию (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$). На рис. 4 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ε') образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$. Видно, что в $TlInS_2$ (рис. 4, кривая 1) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии ε' не наблюдается, а ее значение варьируется в пределах 9.8–12.2.

Таблица 3. Наши DFT-рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны суперъячеек размером $2 \times 2 \times 2$ кристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$)

Состав	DFT расчет		Эксперимент		
			E_g , эВ		
	LDA	GGA-PBE	77 K	4.2 K [17]	293 K [17]
$TlInS_2$ $TlInS_2 < Yb >$	1.2 1.1	1.82 1.41	2.58 2.53	2.516	2.393

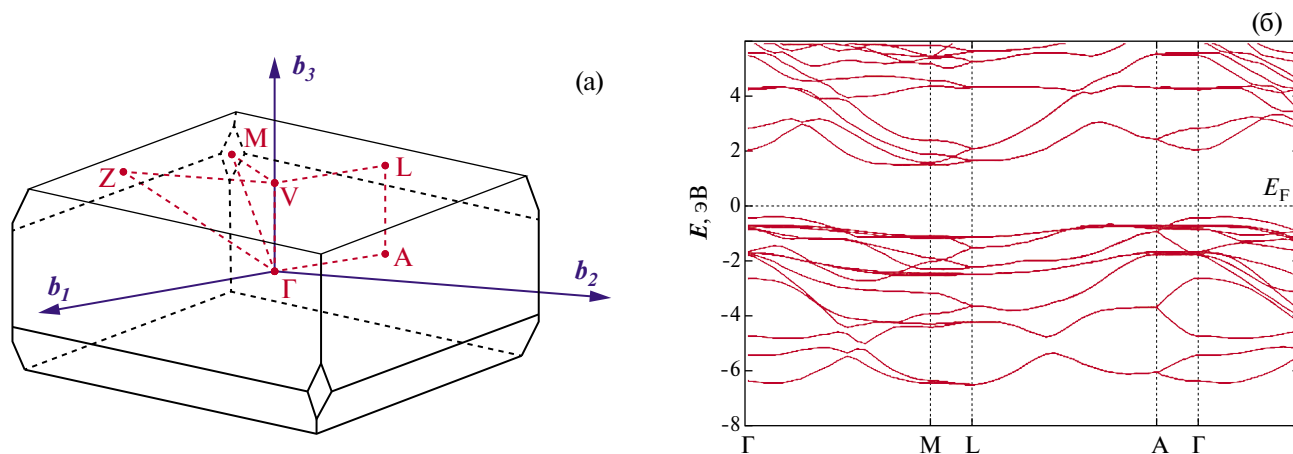


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна (а) и зонная структура кристалла $TlInS_2$ (б), с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$). DFT GGA-PBE-расчет для суперъячейки $2 \times 2 \times 2$.

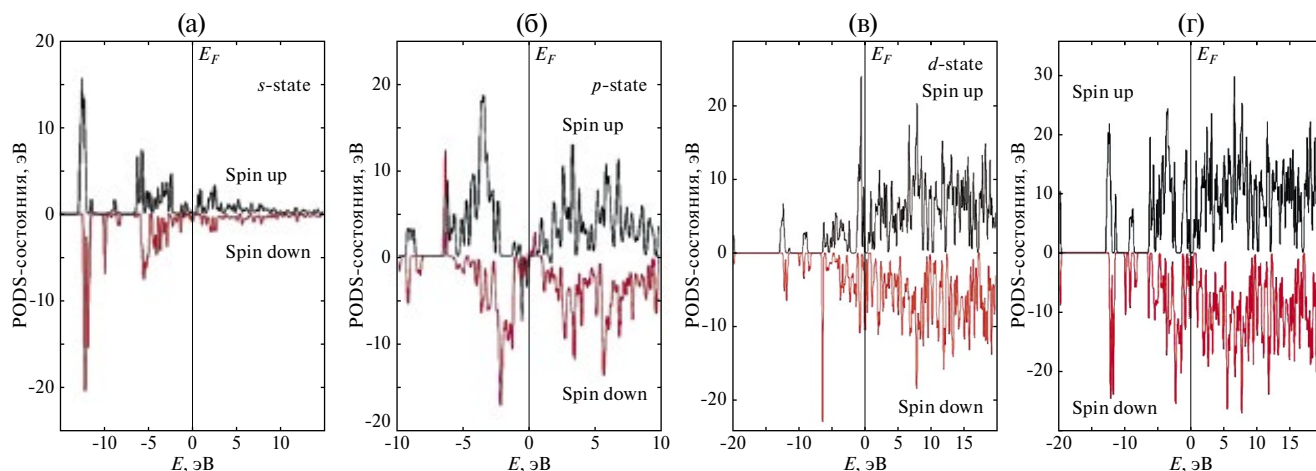


Рис. 3. DFT-GGA-PBE-рассчитанные парциальные плотности состояний PDOS (а — s -состояние, б — p -состояние, в — d -состояние) и полная DOS (г) $2 \times 2 \times 2$ -суперъячеек на основе $TlInS_2$. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

Легирование иттербием кристалла $TlInS_2$ приводит к заметной диэлектрической дисперсии (рис. 4, кривая 2). Так, с увеличением частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц в образце $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ значение ϵ' уменьшалось от 11.3 до 5.65 (т.е. примерно в два раза).

Значения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в образце монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ существенно превышали значения $\tan \delta$ в $TlInS_2$ (рис. 5).

В образце $TlInS_2$ кривая $\tan \delta(f)$ гиперболически спадала с увеличением частоты, что свидетельствует о потерях сквозной проводимости (поте-

ри на электропроводность). В отличие от $TlInS_2$, в $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ зависимость $\tan \delta(f)$ характеризовалась наличием максимумов, свидетельствующих о релаксационных потерях. Релаксационные потери характерны для материалов, обладающих замедленными видами поляризации в электрическом поле. Они проявляются в области высоких частот, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. При этом на зависимости $\tan \delta(f)$ проявляются максимумы. Введение иттербия в кристаллы $TlInS_2$ приводило также к модифицированию дисперсионных кривых мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$.

На рис. 6 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ при 298 К.

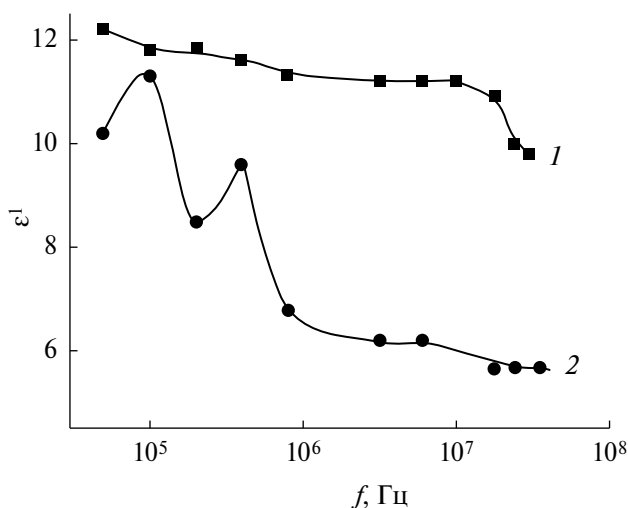


Рис. 4. Дисперсионные кривые $\epsilon'(f)$ для образцов монокристаллов $TlInS_2$ (кривая 1) и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ (кривая 2) при 298 К.

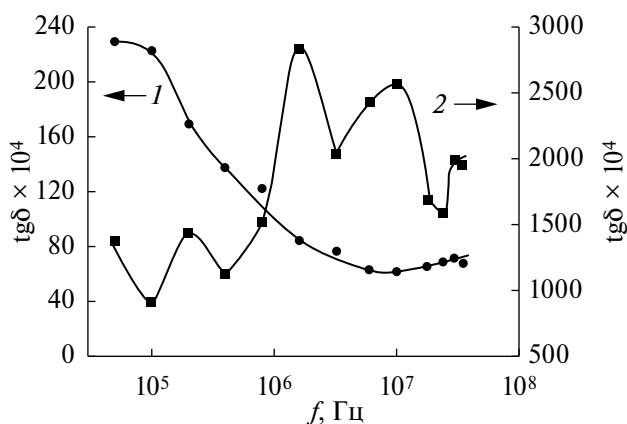


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в образцах монокристаллов $TlInS_2$ (1) и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ (2) при 298 К.

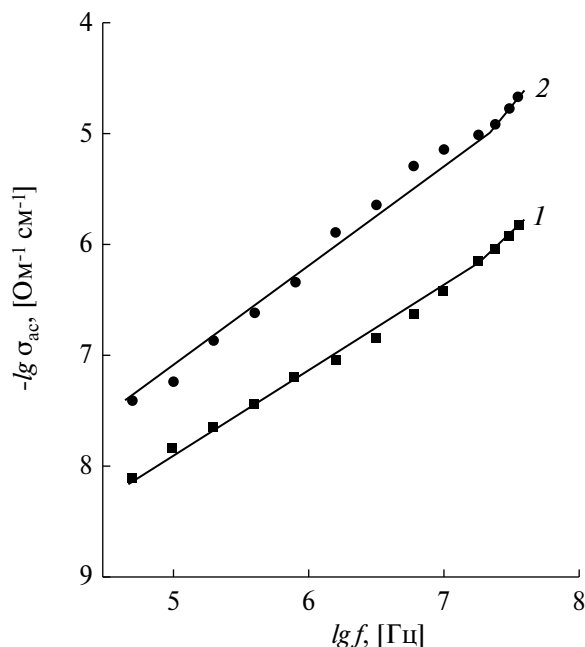


Рис. 6. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов $TlInS_2$ (1) и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ (2) при $T = 298$ К.

В частотной области 5×10^4 – 10^7 Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2$ изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при $f > 10^7$ Гц зависимость $\sigma_{ac}(f)$ была суперлинейной. Дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$ образца $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ также имела два наклона: $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ при $f = 5 \times 10^4$ – 2.4×10^7 Гц и $\sigma_{ac} \sim f^2$ при $f > 2.4 \times 10^7$ Гц.

ас-Проводимость зонного типа в полупроводниках является в основном частотно независимой вплоть до 10^{10} – 10^{11} Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в образцах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ свидетельствует о том, что σ_{ac} проводимость обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или состояния, локализованные вблизи уровня Ферми [19]. 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 $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в образцах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ указывает на прыжковый механизм переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [20, 21]:

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

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_F — плотность состояний вблизи уровня

Ферми, $a_L = 1/\alpha$ — радиус локализации, α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} — фононная частота.

Согласно формуле (2) ас-проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \leq v_{ph}$ величина σ_{ac} пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (2) по экспериментально найденным нами значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение N_F для монокристалла $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ составляло $N_F = 1.5 \times 10^{19}$ эВ $^{-1}$ ×см $^{-3}$. В образце $TlInS_2$ для величины N_F было получено значение 5.2×10^{18} эВ $^{-1}$ ×см $^{-3}$. То есть легирование монокристалла $TlInS_2$ иттербием приводило к увеличению почти в 3 раза плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14$ Å, а значение v_{ph} для $TlInS_2$ — порядка 10^{12} Гц [7].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [19]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (3)$$

В формуле (3) значение f соответствует средней частоте, при которой наблюдается $f^{0.8}$ -закон. Вычисленное по формуле (3) значение R для монокристалла $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ составляло 80 Å. В образце $TlInS_2$ для расстояния прыжков R было получено значение 86 Å. Эти значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$. Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (4)$$

определить среднее время прыжков в монокристалле $TlInS_2 < 1at\% Yb >$: $\tau = 8.3 \times 10^{-8}$ с. В образце $TlInS_2$ для τ было получено значение 2×10^{-7} с.

По формуле [19]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (5)$$

в $TlInS_2 < 1at\% Yb >$ оценили энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 6 \times 10^{-2}$ эВ. А по формуле:

$$N_t = N_F \Delta E \quad (6)$$

определена концентрация глубоких ловушек в $TlInS_2 < 1at\% Yb >$, ответственных за ас-проводимость: $N_t = 9 \times 10^{17}$ см $^{-3}$ (в $TlInS_2$ $N_t = 7.3 \times 10^{17}$ см $^{-3}$). Легирование монокристалла $TlInS_2$ иттербием ($1at\% Yb$) приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми и к уменьшению средней длины и времени прыжков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты DFT-GGA-PBE-расчетов и рентгенофазового анализа параметров решетки синтезированного соединения $TlInS_2$ с моноклинной структурой (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) хорошо согласуются между собой. Оцененная энтальпия образования $TlInS_2$ составила $\Delta_f H^0 = -237.15$ кДж/моль и лежит в пределах известных значений (разброс $\Delta_f H^0 \sim 20\%$). Без учета эффекта спин-орбитальной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия рассчитанная нами ширина запрещенной зоны $2 \times 2 \times 2$ суперъчейки $TlInS_2$ составляет $E_g = 1.82$ эВ. Наличие иттербия не оказывает существенного влияния на плотность электронных состояний суперъчейки кристалла $TlInS_2$.

Установлены природа диэлектрических потерь (потери сквозной проводимости и релаксационные потери) и механизм переноса заряда (прыжковый механизм переноса) в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Это характерно для прыжкового механизма переноса заряда в полупроводниках по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Рассчитаны плотность состояний вблизи уровня Ферми (5.2×10^{18} эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ для $TlInS_2$ и 1.5×10^{19} эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), их энергетический разброс (0.14 эВ для $TlInS_2$ и 6×10^{-2} эВ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), среднее время (2×10^{-7} с для $TlInS_2$ и 8.3×10^{-8} с для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$) и расстояние прыжков (86 Å для $TlInS_2$ и 80 Å для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), а также концентрация глубоких ловушек (7.3×10^{17} см $^{-3}$ для $TlInS_2$ и 9×10^{17} см $^{-3}$ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), ответственных за проводимость на переменном токе. Таким образом, за счет легирования иттербием ($1 \text{ ат} \% \text{ Yb}$) монокристалла $TlInS_2$ можно управлять его диэлектрическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az а 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. No 11. P. 2269. <https://doi.org/10.1134/S1063783409110122>
2. Allakhverdiev K.R., Akhmed-zade N.D., Mamedov T.G. et al. // Low Temp. Phys. 2000. V. 26. No 1. P. 56. <https://doi.org/10.1063/1.593863>
3. Allakhverdiev K.R., Mammadov T.G., Suleymanov R.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1291. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/313>
4. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 3569. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5618-0>
5. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C. et al. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 3211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3211>
6. Hahn H., Wellman B. // Naturwis. 1967. V. 54. No 2. P. 42. <https://doi.org/10.1007/bf00680166>
7. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. № 6. С. 628. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.06.52388.299>
8. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer, Berlin, Heidelberg. 1984. 393 p. ISBN: 978-3-662-02403-4
9. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S. et al. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No 5. P. 797. <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
11. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. No 12. P. 5188. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
12. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 1. С. 46. <https://doi.org/10.31857/S0544126922700181>, EDN: CXXQYI
13. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Gasanov N.Z. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. No 12. P. 1175. <https://doi.org/10.1134/S0020168518070099>
14. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinova S.S. et al. // Phys. Solid State. 2022. V. 64. No 4. P. 428. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
15. Kashida S., Kobayashi Y. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11, No 4. P. 1027. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/4/010>
16. https://materialsproject.org/materials/mp-865274#thermodynamic_stability
17. Semiconductors. Data Handbook, Ed. by O. Madelung. Springer, Berlin, 3rd ed. 2004. ISBN 978-3-642-62332-5
18. Johnson K.A., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.15548>
19. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed. Oxford Univ. Press. New York. 2012. 590 p. ISBN 978-0-19-964533-6
20. Pollak M. // Philos. Mag. 1971. V. 23. P. 519. <http://dx.doi.org/10.1080/14786437108216402>
21. Asadov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. No. 2. P. 259. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024422020029>