

03

## Электронные, диэлектрические свойства и перенос заряда в монокристалле $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ на постоянном и переменном токе

© С.Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М.М. Асадов<sup>2,3</sup>, С.С. Гусейнова<sup>1</sup>, А.И. Джабаров<sup>1</sup>, В.Ф. Лукичев<sup>4</sup><sup>1</sup> Институт физики НАНА,  
Баку, Азербайджан<sup>2</sup> Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА,  
Баку, Азербайджан<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химии АГУНП,  
Баку, Азербайджан<sup>4</sup> Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,  
Москва, Россия

E-mail: solmust@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2021 г.

Принята к публикации 8 декабря 2021 г.

Рассчитаны зонная структура, плотность состояний и электронные свойства 32 атомной суперъядейки полупроводникового соединения  $\text{TlGaS}_2$ , содержащей неодим. На выращенных новых монокристаллах  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) получены экспериментальные результаты по физическим свойствам. Изучены температурные (93–538 К) и частотные ( $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$  Hz) зависимости проводимости на постоянном и переменном токе и частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов монокристаллов  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ . Установлено, что в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  во всей изученной области частот имеют место потери на электропроводность, а перенос заряда носит прыжковый характер. Оценены параметры локализованных состояний, такие как плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми и их разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость на постоянном и переменном токе в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** DFT-расчет, суперъядейка  $\text{TlGaS}_2$ , легирование неодимом, энергетическая структура, плотность состояний, диэлектрические свойства, перенос заряда, монокристалл  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ , постоянный и переменный ток.

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52182.251

### 1. Введение

Класс таллиевых халькогенидных соединений типа  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $B = \text{In, Ga}, C = \text{S, Se, Te}$ ) давно и интенсивно изучается [1]. Они обладают слоисто-цепочечной структурой [2] и характеризуются анизотропными физическими свойствами. Носители заряда в монокристаллах  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  могут двигаться внутри слоев, а между слоями их движение ограничено из-за ван-дер-ваальсового взаимодействия. Интерес к свойствам монокристаллов  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  по-прежнему велик. Достаточно сказать, что каждые два года проводится международная конференция по тройным и многокомпонентным соединениям (TMCIC). Свойства соединения  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , в частности,  $\text{TlGaS}_2$  активно исследуются [3]. Кристаллы  $\text{TlGaS}_2$  обладают как полупроводниковыми, так и сегнетоэлектрическими свойствами.  $\text{TlGaS}_2$  имеет ширину запрещенной зоны  $\sim 2.6$  eV при 77 К и кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке с пространственной группой  $C2/c$  и параметрами:  $a = 10.299$  Å,  $b = 10.284$  Å,  $c = 15.175$  Å,  $\beta = 99.603^\circ$  [1,2].

Изучены электрические, фотоэлектрические, рентгенодифракционные свойства монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и влияние на них интеркалирования ионами лития [1].

Изучено также влияние примесей, например, переходных металлов (Fe, Co, Ni) [4–6] и тяжелых лантаноидов (Er, Yb) [3,5] на электрические и диэлектрические свойства монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$ . В соответствующих исследованиях основное внимание уделялось стабильности тех или иных свойств монокристалла  $\text{TlGaS}_2$ . Однако, до настоящего времени отсутствуют систематические данные по физическим свойствам монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$ , легированных лантаноидами.

Сесквисульфиды лантаноидов ( $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ ) привлекают внимание исследователей благодаря своим интересным структурным, оптическим, магнитным и термоэлектрическим свойствам [7]. В этих широконзонных полупроводниковых сульфидов трехвалентных лантаноидов  $4f$ -электроны локализованы во внутренней оболочке ионов лантаноидов, а поляризация  $5d$ -электронов проводимости приводит к ферро- и антиферромагнитным взаимодействиям в сплавах лантаноидов [8].

Соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  существуют в виде нескольких полиморфных модификаций:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ .  $\alpha$ -фаза имеет орторомбическую структуру и является низкотемпературной фазой.  $\beta$ -фаза имеет тетрагональную структуру и переменный состав  $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).  $\gamma$ -фаза

имеет кубическую дефектную структуру типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и является высокотемпературной фазой  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ .  $\delta$ -фаза имеет моноклинную структуру, а  $\varepsilon$ -фаза имеет ромбоэдрическую структуру [9]. В частности, соединение  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  имеет две полиморфные модификации [9–11]:  $\alpha$  (пространственная группа  $Pnma$ ) и  $\gamma$ -фазы (пространственная группа  $I\bar{4}3d$ ). В работе [12] показано наличие в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции полос, относящихся к  $4f-4f$ -переходам трехвалентных ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  в двойных молибдатах.

Анализ экспериментальных результатов по легированным монокристаллам  $\text{TlGaS}_2$  [1–6] показывает, что в результате упорядоченного распределения легирующих атомов в междоузлиях и в подрешетке атомов Ga, моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) структура сохраняет ту же симметрию. С учетом этого получение монокристаллов новых составов  $\text{TlGaS}_2$ , активированных ионами трехвалентного неодима ( $\text{Nd}^{3+}$ ) может быть использовано для создания функциональных материалов.

Малоизученными являются монокристаллы тройных халькогенидов, содержащие неодим. В полупроводниковых материалах, содержащих  $\text{Ln}^{3+}$ , проявляются различные фазовые превращения. Имеют место обменные взаимодействия ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и металлов халькогенидов, валентные электроны которых с наивысшей энергией занимают  $p$ -орбиталь. Например, селениды  $\text{Ln}^{3+}$  характеризуются взаимодействием и гибридизацией между локализованными  $4f$ - и блуждающими  $5d$ -электронами [6]. Поэтому, частичное замещение галлия неодимом ( $\text{Nd}$ ), может заметно влиять на физические свойства  $\text{TlGaS}_2$ . Однако, закономерности частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и перенос заряда в  $\text{TlGaS}_2$ , содержащем неодим, не изучены. В настоящей работе для моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы на основе  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  выполнен анализ зонной структуры с определением структурных параметров и расчетом плотности состояния атомов (ионов) неодима в структуре  $\text{TlGaS}_2$ . Проведено сопоставление зонных структур на основе  $\text{TlGaS}_2$  для определения ее электронных свойств. Кроме указанного целью данной работы являлось определение диэлектрических параметров монокристалла  $\text{TlGaS}_2$ , содержащего легирующую добавку ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) и установление механизма проводимости в нем на постоянном (dc-проводимость —  $\sigma_{dc}$ ) и переменном токе (ac-проводимость —  $\sigma_{ac}$ ).

## 2. Методика эксперимента и расчета

### 2.1. Синтез

Исходными химическими веществами, использованными в этом исследовании для получения монокристаллических образцов  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ , были соединения  $\text{TlGaS}_2$  и низкотемпературная модификация трисульфида динеодима  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ .

Для синтеза  $\text{TlGaS}_2$  использовали Tl (Тл00), Ga (Ga 5N), S (ос.ч. 165).  $\text{TlGaS}_2$  был синтезирован

в электропечи взаимодействием стехиометрических количеств таллия, галлия и серы при температуре  $1000 \pm 5$  К в течение 5–7 h в кварцевой ампуле, запаянной под вакуумом  $10^{-3}$  Па [3,13]. Температуру печи, содержащую ампулу с компонентами Tl, Ga и S, повышали от 870 до 1000 К в течение 2 h, чтобы избежать взрыва, связанного с высоким давлением паров серы.

Низкотемпературную модификацию  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  синтезировали из порошков оксида неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) по методике, описанной в работе [14–16]. Реакцию сульфуризации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в трубчатой печи проводили с помощью газа  $\text{CS}_2$  при 1123 К в течение 3 h. Завершенность синтеза, гомогенность, индивидуальность  $\text{TlGaS}_2$  и  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  контролировали методом РФА (дифрактометр D8 Advance Bruker AXS;  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в интервале углов  $2\theta$ : 10–100°.

Образцы  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) получали сплавлением стехиометрических навесок заранее приготовленных исходных компонентов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па и затем запаянных кварцевых ампулах. Из синтезированных образцов  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  методом Бриджмена–Стокбаргера были выращены монокристаллы. Для этого синтезированные поликристаллы  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  измельчали и в измельченном виде помещали в кварцевую ампулу длиной 8–10 см, внутренним диаметром 1 см и заостренным концом. Вакуумированную до остаточного давления не хуже  $10^{-3}$  Па кварцевую ампулу с образцом  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  помещали в двухтемпературную электропечь установки для выращивания монокристалла. В верхней зоне печи поддерживалась температура  $1165 \pm 10$  К, а в нижней зоне —  $1110 \pm 10$  К. Скорость перемещения ампулы в печи равнялась 0.3–0.5 см/h, а градиент температуры у фронта кристаллизации составлял  $25 \pm 5$  К.

Поверхность полученного монокристалла  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  была зеркально-гладкой, что позволило использовать монокристалл для физических исследований без дополнительной обработки.

### 2.2. Электрические измерения

Образцы из  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  для электрических измерений на постоянном и переменном токах были изготовлены в сэндвич-варианте, т.е. внешнее электрическое поле было приложено поперек естественных слоев кристалла (вдоль  $C$ -оси кристалла). В качестве электродов к образцам использована серебряная паста. Напряженность приложенного к кристаллам электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Для измерения удельной проводимости образцов на постоянном токе использован прибор ПИУС-1УМ-К, а температурный интервал электрических измерений составлял 93–538 К. Измерение температуры образца осуществлено с помощью выносного датчика температуры с погрешностью  $\pm 0.2$  К. Диэлектрические коэффициенты кристаллов  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$

измерены резонансным методом [17] с помощью куметра. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$  Hz. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  pF, а по добротности ( $Q = 1/\text{tn}\delta$ )  $\pm 1.0$ – $1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для  $\epsilon$  и 7% для  $\text{tn}\delta$ .

### 2.3. Вычислительная методика

Зонную структуру и электронные состояния полупроводниковых кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  исследовали в рамках теории функционала плотности (DFT). Использовался программный комплекс Atomostix ToolKit. Для теоретических расчетов расстояние между атомами рассчитывалось в рамках приближения обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation — GGA) и приближения локальной плотности (local density approximation — LDA и LSDA). Интегрирование внутри приведенной зоны Бриллюэна проведено с использованием  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 2$  по схеме Монкхорста–Пака. Расчеты электронного строения  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  проводились для равновесных параметров решетки [18,19]. Последние получали путем минимизации полной энергии для каждой схемы вычисления. Кристаллическую структуру оптимизировали до тех пор, пока максимальное значение силы межатомного взаимодействия не становилось меньше  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , а максимальное значение тензора механических напряжений не было меньше  $0.01 \text{ eV/\AA}^3$ . С использованием гибридного метода повышали точность недооценки ширины запрещенной зоны [20]. Для DFT-расчетов обменный и корреляционный потенциалы корректировали с использованием модели Хаббарда [21].

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных соединений  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ . На рентгенограммах наблюдаются отчетливые рефлексы, которые соответствуют кристаллам  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ . Они идентифицированы моноклинной структурой с пространственной группой (пр. гр.)  $C2/c$  для  $\text{TlGaS}_2$  и орторомбической модификацией (пр. гр.  $Pnma$ )  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ . Структурные характеристики соединения  $\text{TlGaS}_2$  ( $a = 10.299 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.284 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.175 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.603^\circ$ ) согласуются с данными [1,2,22,23]. Рентгенограмма синтезированного  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  соответствовала следующим структурным данным для орторомбической  $\alpha$ -фазы  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ :  $a = 4.028 \pm 0.001$ ,  $b = 7.447 \pm 0.001$ ,  $c = 15.519 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Эти параметры согласуются со структурными данными  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  работ [9,24].

### 3.1. DFT-исследования

В качестве исходной модели рассмотрим результаты DFT-исследования 32 атомной суперъячейки  $\text{TlGaS}_2$

(рис. 2). Атомы первого и второго слоя для корректного воспроизведения электронной структуры объема были зафиксированы в равновесных „идеальных“ позициях объемной решетки, атомы других „верхних“ слоев могли релаксировать.

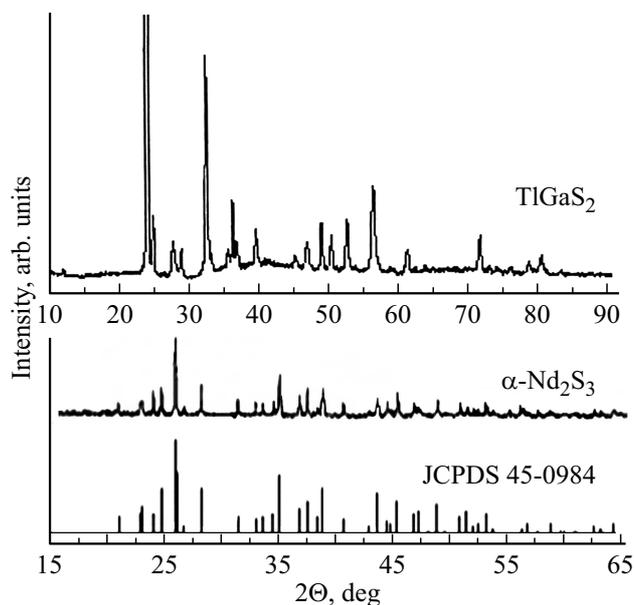


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных соединений  $\text{TlGaS}_2$  и  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ .

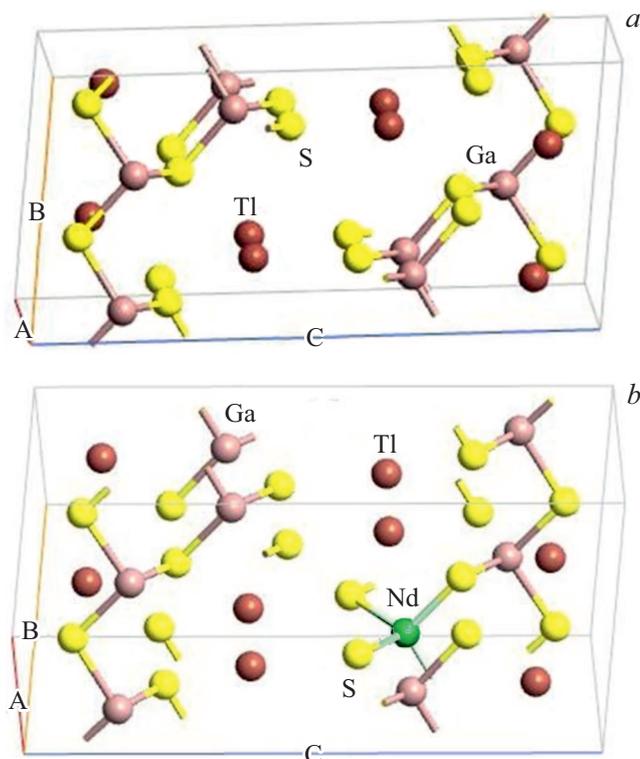


Рис. 2. Атомная модель исследуемых суперъячеек  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ :  $a$  — примитивная ячейка соединения  $\text{TlGaS}_2$ ;  $b$  — суперъячейка  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ , где один атом Ga замещен атомом Nd.

На рис. 2 представлена оптимизированная атомная модель  $\text{TlGaS}_2$  (рис. 2, *a*), в которой последовательно один атом Ga в заданных положениях замещался атомом Nd (рис. 2, *b*). Вычисленные значения полной энергии полученных структур и их отличие от минимально возможной энергии показали, что приращение энергии не превышало 0.13 eV. В суперъячейке  $\text{TlGaS}_2$  замещение одного атома Ga атомом Nd мало изменяет полную энергию (максимальное изменение 0.1 eV). Более того, если увеличить слои в модели, то размещение атомов Nd в поверхностном слое предпочтительно, по сравнению с размещением в среднем слое.

В суперъячейке  $\text{TlGaS}_2$  замена атома галлия атомом неодима приводит к изменению расстояния ( $\leftrightarrow$ ) между слоями. Так, расстояние между вторым и третьим слоем в структурах, содержащих неодим, больше объемного расстояния, в то время как в чистом  $\text{TlGaS}_2$  оно меньше. Добавление атома неодима приводит к последовательному увеличению расстояния между слоями модели. В частности, при замене 12-го атома Ga в суперъячейке  $\text{TlGaS}_2$  на атом Nd рассчитанные расстояния между атомами S вокруг Nd заметно отличаются друг от друга. Например, расстояние между 12-м атомом Nd и 21-м (для  $\text{Nd}_{12} \leftrightarrow \text{S}_{21} - 2.017 \text{ \AA}$ ), 25-м (для  $\text{Nd}_{12} \leftrightarrow \text{S}_{25} - 2.295 \text{ \AA}$ ) и 29-м атомами S (для  $\text{Nd}_{12} \leftrightarrow \text{S}_{29} - 2.534 \text{ \AA}$ ) отличаются друг от друга.

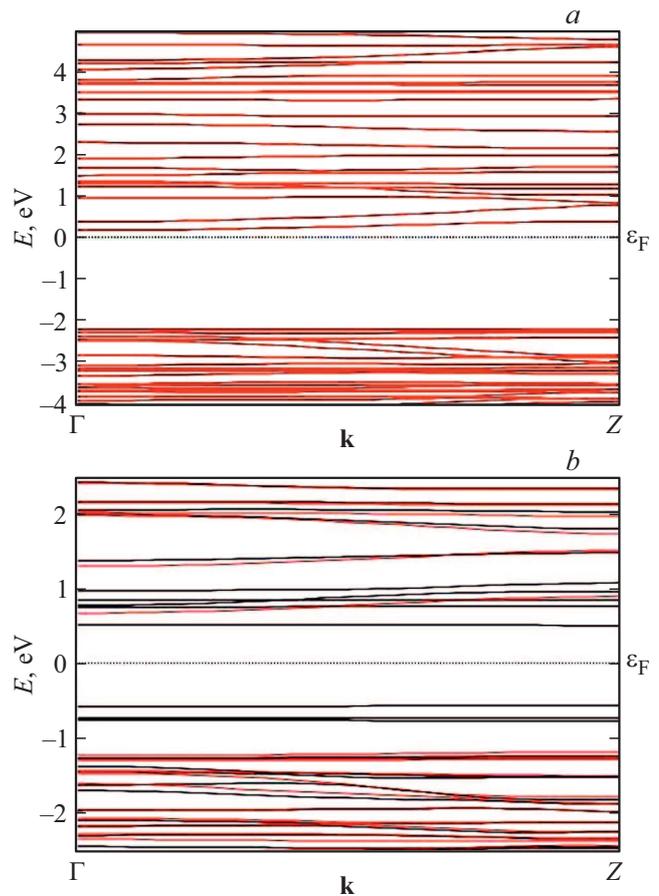
Зонные структуры и плотности состояний (DOS), построенные в рамках используемых приближений, для кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  качественно одинаковы. С целью решения проблемы несоответствия DFT-расчетного значения ширины запрещенной зоны экспериментальным данным  $E_g$  использовали модель Хаббарда [21], описывающую взаимодействие частиц в решетке

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- + \frac{1}{2} I \sum_{\sigma,i} U_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} - I \sum_{\sigma,i} v_{ii} n_{i\sigma}, \quad (1)$$

где  $T_{ij}$  — интеграл переноса, описывающий перескоки электронов с узла  $i$  на узел  $j$ ;  $c_{i\sigma}^+$  и  $c_{j\sigma}^-$  — операторы рождения и уничтожения электронов со спином  $\sigma$  на узле  $i$ ;  $c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- = n_{i\sigma}$  — оператор числа частиц со спином  $\sigma$  на узле  $i$ ;  $U_i$  — энергия кулоновского отталкивания двух электронов, находящихся на  $i$ -ом узле; интеграл  $I = \langle ii | 1/r | ii \rangle$ ;  $v_{ii} = \frac{1}{2} n$ .

Эта модель позволяет аппроксимировать электронные состояния в узких энергетических зонах, в частности, энергию одноэлектронного атомного состояния на узле  $i$ . Гамильтониан этой модели, как видно, кроме собственной энергии электронов, содержит кинетический член, соответствующий туннелированию частиц между узлами решетки, и слагаемое, описывающее кулоновское отталкивание двух электронов, оказавшихся на одном узле решетки.

На рис. 3 представлена зонная структура только для гибридной схемы LSDA, включающей корректирующие

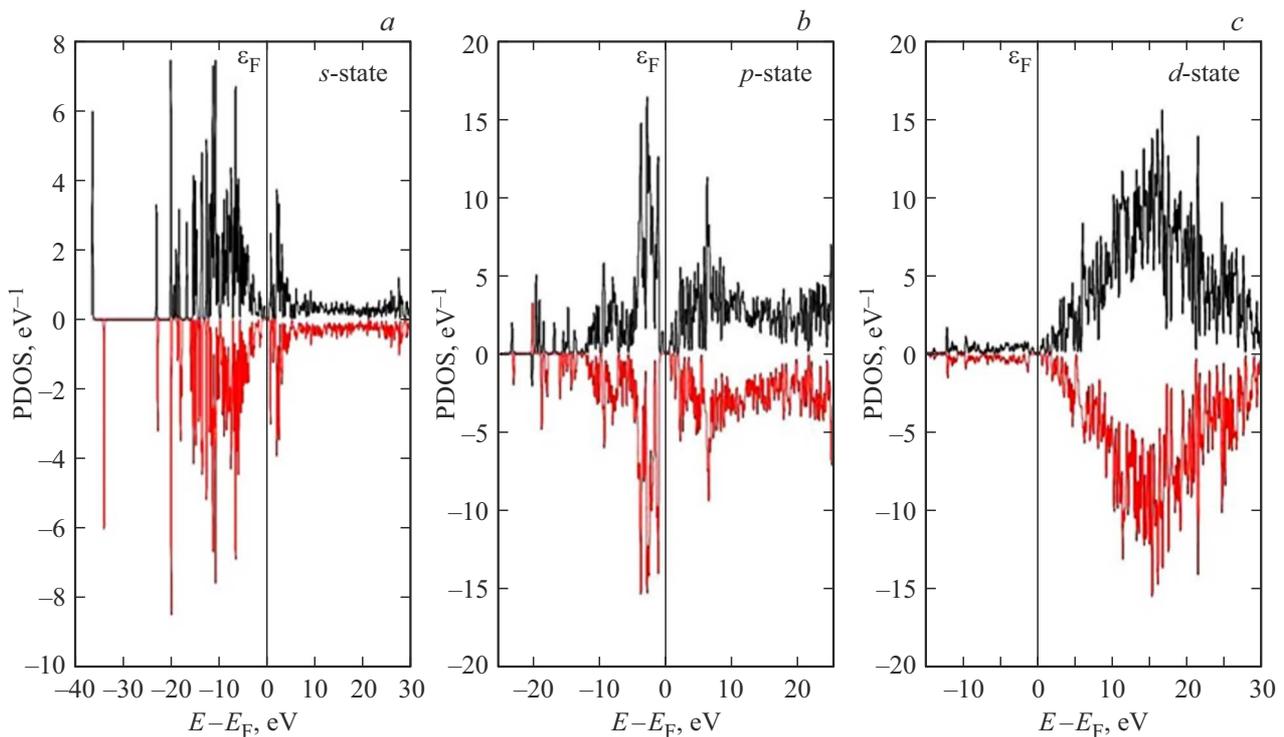


**Рис. 3.** Зонная структура кристаллов  $\text{TlGaS}_2$  (*a*) и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (*b*) (использована схема расчета LSDA с учетом модели Хаббарда). Состояния в области отрицательных энергий относятся к валентной зоне, а в области положительных энергий — к зоне проводимости.

параметры. В целом полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными  $E_g = 2.62 \text{ eV}$  при 77 K [2]. В полученных моделях зонной структуры кристалла наблюдается уменьшение значения ширины запрещенной зоны до 2.39 eV (для чистого  $\text{TlGaS}_2$ ) по сравнению с экспериментальным  $E_g$  (рис. 3, *a*). Аналогичное уменьшение  $E_g$  наблюдалось также для  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (рис. 3, *b*).

Установлено, что в результате легирования неодимом  $\text{TlGaS}_2$  значение  $E_g$  уменьшается. Это можно связать с компенсацией электрически активных примесных центров в моноклинной структуре  $\text{TlGaS}_2$  внедренными энергетическими уровнями ионов неодима. Возникающие структурные дефекты за счет легирования кристалла  $\text{TlGaS}_2$  стимулируют миграцию имеющихся в кристалле дефектов.

Плотности состояний для валентной зоны и подзон структуры  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  приведены на рис. 4. Замещение одного атома галлия атомом неодима в  $\text{TlGaS}_2$  приводит к перераспределению электронов  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -оболочек атома неодима и формированию гибридо-



**Рис. 4.** Локальные парциальные плотности состояний (PDOS)  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -оболочек еодима ( $a, b, c$ , соответственно) в соединении  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  с тетраэдрической координацией атома Nd. Пунктирная линия — уровень Ферми; черная линия — состояние спин „вверх“; красная линия — состояние спин „вниз“.

ванных  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  состояний. Последовательное увеличение количества атомов Nd приводит к уменьшению плотности состояний для относительных энергий в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ . Переход от  $s$ -состояния атома Nd к  $p$ - и  $d$ -состояниям в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  приводит к уменьшению плотности состояний для относительных энергий, как для конфигурации „спин вверх“, так и для конфигурации „спин вниз“ (рис. 4,  $a, b, c$ ).

### 3.2. Проводимость $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ на постоянном токе (dc-проводимость)

На рис. 5 приведена высокотемпературная зависимость омической проводимости  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  на постоянном токе в координатах  $\lg \sigma_{\text{dc}}$  от  $10^3/T$ . В области температур 303–538 К на зависимости  $\lg \sigma_{\text{dc}}$  от  $10^3/T$  наблюдался экспоненциальный участок с наклоном 0.1 eV. При уменьшении температуры энергия активации проводимости не имела постоянного наклона.

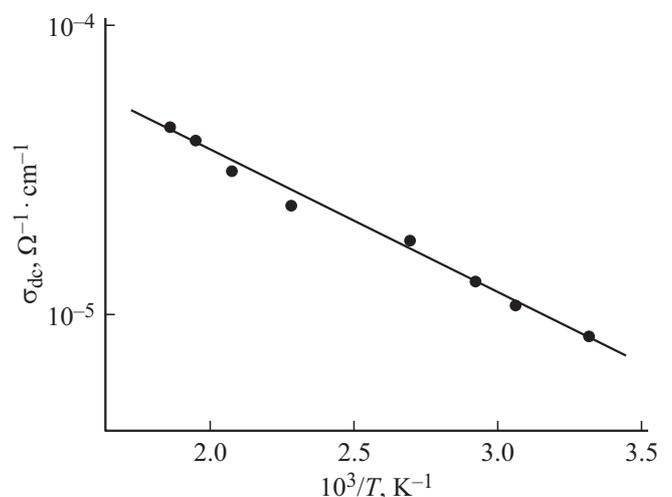
Низкотемпературная зависимость проводимости  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  была перестроена в координатах Мотта  $\lg \sigma_{\text{dc}}$  от  $T^{-1/4}$  в температурном интервале 93–188 К и приведена на рис. 6. Как видно из рис. 6 все экспериментальные точки хорошо укладывались в этих координатах на прямой. Такой ход зависимости  $\lg \sigma_{\text{dc}}$  от  $T^{-1/4}$  свидетельствует о том, что проводимость осуществляется прыжками носителей заряда по

состояниям, лежащим вблизи уровня Ферми [25]

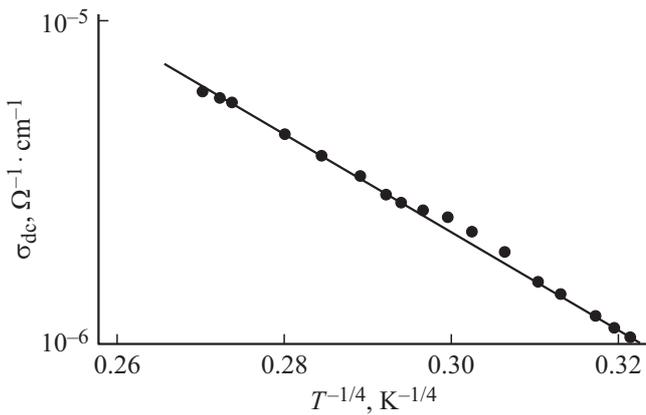
$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (2)$$

$$T_0 = \frac{16}{N_F k_B a^3}, \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $a$  — радиус локализации,  $N_F$  — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми.



**Рис. 5.** Высокотемпературная зависимость проводимости  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) в температурном интервале 303–538 К в координатах Аррениуса.



**Рис. 6.** Низкотемпературная проводимость  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) в температурном интервале 93–188 К в координатах Мотта.

Из наклона низкотемпературной зависимости  $\lg \sigma_{dc}$  от  $T^{-1/4}$  определили значение  $T_0$ , которое оказалось равным  $T_0 = 1.7 \cdot 10^6$  К, а по формуле (3) оценили плотность состояний в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ :  $N_F = 4 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . При оценке  $N_F$  для радиуса локализации взято значение  $a = 14 \text{ \AA}$  по аналогии с  $\text{TlGaS}_2$  [17].

Также были оценены расстояния прыжков  $R$  носителей заряда в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  при различных температурах

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

Например, при  $T = 93 \text{ К}$   $R = 61 \text{ \AA}$ , а при  $T = 188 \text{ К}$   $R = 51 \text{ \AA}$ , так что среднее расстояние прыжков в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  в области температур 93–188 К составляло  $R_{av} = 56 \text{ \AA}$ . Значение  $R_{av}$  в 4 раза превышало среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда, т.е.  $R_{av}/a = 4$ .

Из условия [25]:

$$\frac{4\pi}{3} R^3 \cdot N_F \cdot \frac{\Delta E}{2} = 1 \quad (5)$$

оценили разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми:  $\Delta E = 68 \text{ meV}$ . Концентрация глубоких ловушек в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ , оцененная по формуле  $N_t = N_F \Delta E$ , составляла  $N_t = 2.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Температурная зависимость энергии активации в области действия прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка описывается соотношением [26]:

$$\Delta W = \frac{(k_B T)^{3/4}}{(N_F \cdot a^3)^{1/4}}. \quad (6)$$

Определенная по формуле (6) средняя энергия активации прыжков в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  составила  $62 \text{ meV}$  в интервале температур 93–188 К.

Таким образом, в температурной области 93–188 К в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми.

### 3.3. Проводимость $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ на переменном токе (ас-проводимость)

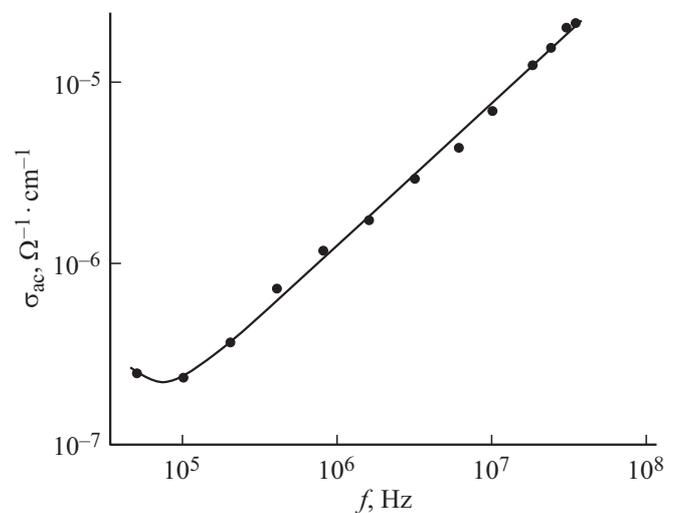
Изучена прыжковая проводимость в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  также в переменных электрических полях. На рис. 7 приведена частотная зависимость ас-проводимости  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  в интервале  $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  при  $T = 300$ . Следует отметить, что по сравнению с  $\text{TlGaS}_2$  [3] проводимость  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  примерно на порядок выше во всем частотном диапазоне от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ . Из рис. 7 видно, что для  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  до частоты  $f = 2 \cdot 10^5 \text{ Hz}$  проводимость  $\sigma_{ac}$  слабо зависит от частоты, а при более высоких частотах вплоть до  $3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  проводимость в зависимости от частоты описывается степенным законом  $\sigma_{ac} \sim f^n$ , где  $n = 0.8$ .

Ас-проводимость зонного типа в полупроводниках, как известно [25], является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10} - 10^{11} \text{ Hz}$ . Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния в кристалле  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ . 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 кристаллах  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми.

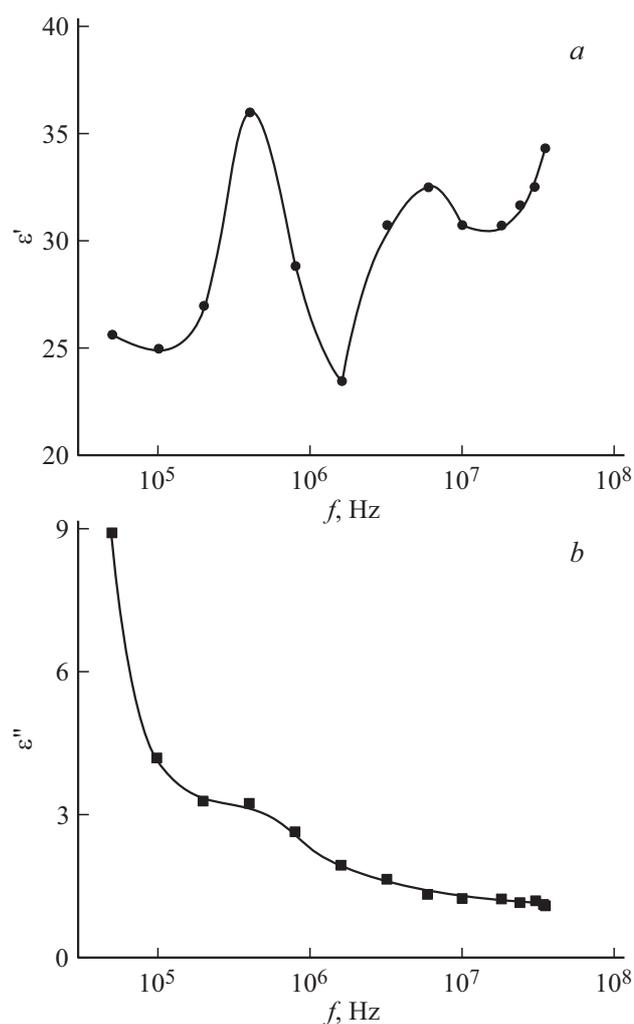
Согласно [27]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k_B T N_F^2 a^5 f \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (7)$$

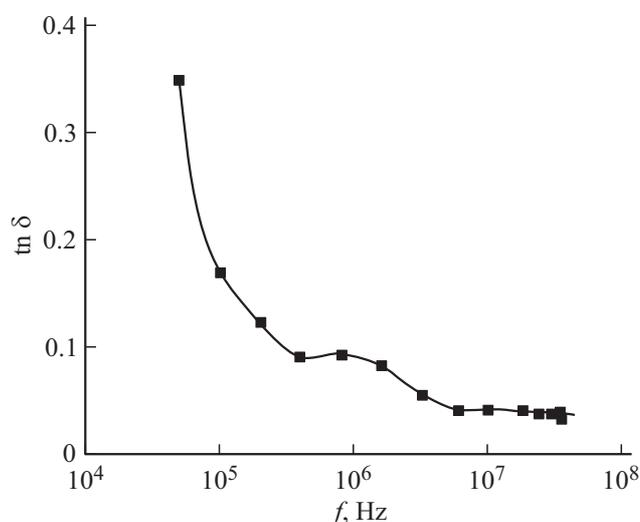
где  $e$  — заряд электрона;  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации;  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции лока-



**Рис. 7.** Частотно-зависимая проводимость  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) при  $T = 300 \text{ К}$ .



**Рис. 8.** Частотная дисперсия действительной (а) и мнимой (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ).  $T = 300$  К.



**Рис. 9.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) от частоты при  $T = 300$  К.

лизованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $\nu_{\text{ph}}$  — фононная частота.

Согласно формуле (7), ас-проводимость зависит от частоты как  $f [\ln(\nu_{\text{ph}}/f)]^4$ , т.е. при  $f \ll \nu_{\text{ph}}$  величина  $\sigma_{\text{ас}}$  пропорциональна  $f^{0.8}$ .

С помощью формулы (7) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{\text{ас}}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение  $N_{\text{F}}$  для  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  составляло  $N_{\text{F}} = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Как было показано выше, значение  $N_{\text{F}}$ , полученное из измерений на постоянном токе, составляло  $N_{\text{F}} = 4 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . В  $\text{TiGaS}_2$  значение  $N_{\text{F}}$  было почти на порядок меньше и составляло  $5.9 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  [3].

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

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{\nu_{\text{ph}}}{f}\right). \quad (8)$$

Вычисленное по формуле (8) значение  $R$  для  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  составляло 77 Å. Значение  $R$  позволило по формуле

$$\tau^{-1} = \nu_{\text{ph}} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (9)$$

определить среднее время прыжков в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ :  $\tau = 5.7 \cdot 10^{-8}$  с.

### 3.4. Диэлектрические свойства

Изучены также частотные зависимости диэлектрических коэффициентов  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ : комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tn}\delta$ ). На рис. 8, а, б и рис. 9 приведены экспериментально полученные частотные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и  $\text{tn}\delta$  в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  при 300 К. На зависимости  $\text{tn}\delta(f)$  наблюдался гиперболический спад тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты (рис. 9). Это свидетельствует о потерях на электропроводность [28] в  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ .

## 4. Заключение

Установлено, что выращенные монокристаллы  $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) (моноклинная структура с пространственной группой  $C2/c$ ;  $a = 10.299$  Å,  $b = 10.284$  Å,  $c = 15.175$  Å,  $\beta = 99.603^\circ$ ) обладают высоким удельным сопротивлением и шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.45$  eV при 300 К. DFT-расчеты зонной и электронной структуры в суперъячейке полупроводникового соединения  $\text{TiGaS}_2$  с 32 атомами позволили определить вид электронной плотности и согласовать расчетные  $E_g = 2.39$  (с учетом модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций) и экспериментальные значения  $E_g$ . Сравнение зонной структуры

монокристаллов  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  указывает на то, что в результате легирования неодимом  $\text{TlGaS}_2$  значение  $E_g$  соединения уменьшается. Уменьшение ширины запрещенной зоны легированного  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  можно связать с компенсацией первоначально существовавших электрически активных примесных центров энергетическими уровнями ионов неодима. Легирование монокристалла  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  вызывает возникновение структурных дефектов и стимулирует миграцию имеющихся в кристалле дефектов.

Измерения физических свойств монокристалла  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  (0.3 mol.%  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) при 93–538 К и частотах  $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$  Hz позволили определить диэлектрические характеристики и их частотную дисперсию. Установлено, что диэлектрические потери связаны с потерями сквозной проводимости в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ . Обнаружено, что на постоянном и переменном токе в  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$  имеет место прыжковая проводимость по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Определены плотность ( $N_F = 2.2 \cdot 10^{19}$ – $4 \cdot 10^{19}$   $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) и энергетический разброс локализованных состояний ( $\Delta E = 68$  meV), среднее время ( $\tau = 5.7 \cdot 10^{-8}$  s), энергия активации ( $\Delta W = 0.62$  eV) и расстояние прыжков ( $R = 56$ – $77$  Å), а также концентрация глубоких ловушек ( $N_t = 2.7 \cdot 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ), ответственных за dc- и ac-проводимость в кристалле  $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ .

## Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (EIF) (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № Az\_a2018).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.N. Mustafaeva, V.A. Ramazanzade, M.M. Asadov. *Mater. Chem. Phys.* **40**, 142 (1995). [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)01463-q](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)01463-q)
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, S.B. Kyazimov, N.Z. Gasanov. *Inorgan. Mater.* **48**, 1110 (2012). DOI: 10.1134/S0020168512090117
- [3] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, E.M. Kerimova, N.Z. Gasanov. *Inorgan. Mater.* **49**, 1175 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0020168513120121>
- [4] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, В.А. Чумак, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *Вестн. Гродненского гос. ун-та им. Я. Купалы. Сер. 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление* **186**, 83 (2015).
- [5] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук* **2**, 98 (2015).
- [6] С.Н. Мустафаева, К.М. Гусейнова, М.М. Асадов. *ФТТ* **62**, 1022 (2020). [S.N. Mustafaeva, K.M. Guseinova, M.M. Asadov. *Phys. Solid State* **62**, 1150 (2020)]. <https://doi.org/10.1134/S1063783420070197>
- [7] R.E. Nikolaev, A.M. Chernovol, A.R. Tsygankova. *Inorgan. Mater.* **51**, 88 (2015). <https://doi.org/10.1134/S0020168515020132>
- [8] E.F. Westrum, R.G. Burriel, B. John, P.E. Palmer, B.J. Beaudry, W.A. Plautz. *J. Chem. Physics* **91**, 4838 (1989). <https://doi.org/10.1063/1.456722>
- [9] H. Yuan, J. Zhang, R. Yu, Q. Su. *J. Rare Earths* **27**, 308 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60239-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60239-2)
- [10] C.M. Forster, W.B. White. *Mater. Res. Bull.* **41**, 448 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.035>
- [11] S. Cwik, S.M.J. Beer, M. Schmidt, N.C. Gerhardt, T. Arcos, D. Rogalla, J. Weßing, I. Giner, M. Hofmann, G. Grundmeier, A.D. Wieck, A. Devi. *Dalton Trans.* **48**, 2926–2938 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8dt04317e>
- [12] Д. Софич, С.Г. Доржиева, О.Д. Чимитова, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова, Р.Ю. Шендрика. *ФТТ* **61**, 943 (2019). [D. Sofich, S.G. Dorzhieva, O.D. Chimitova, B.G. Bazarov, Yu.L. Tushinova, Zh.G. Bazarova, R.Yu. Shendrik. *Phys. Solid State* **61**, 844 (2019)]. <https://doi.org/10.1134/S1063783419050342>
- [13] С.Н. Мустафаева, С.М. Асадов, Е.М. Керимова. *Неорганические материалы* **54**, 662 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0020168518070099> [S.N. Mustafaeva, S.M. Asadov, E.M. Kerimova. *Inorg. Mater.* **54**, 7, 627 (2018)]. <https://doi.org/10.1134/S0020168518070099>
- [14] H. Yuan, M. Ohta, S. Hirai, T. Nishimura, K. Shimakage. *J. Rare Earths* **22**, 759 (2004). [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60239-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60239-2)
- [15] M. Ohta, S. Hirai, Z. Ma, T. Nishimura, Y. Uemura, K. Shimakage. *J. Alloys Compd.* **408–412**, 551 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.071>
- [16] M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Uemura, K. Shimakage. *J. Alloys Compd.* **74**, 112 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.081>
- [17] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, V.F. Lukichev. *Russ. Microelectron.* **48**, 263 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063739720040022>
- [18] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев, Д.Б. Тагиев. *ФТТ* **63**, 680 (2021). [M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev, D.B. Tagiev. *Phys. Solid State* **63**, 797 (2021)]. <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [20] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [21] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963). <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>
- [22] С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева. *ФТТ* **60**, 495 (2018). [S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva. *Phys. Solid State* **60**, 499 (2018)]. DOI: 10.1134/S1063783418030034

- [23] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Pérez, J. González. *Physica B: Condens. Matter* **391**, 385 (2007).  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030>
- [24] N. Sato, M. Odori, M. Skrobjan, M. Saito, T. Fujino, N. Masuko. *Shigen-to-Sozai* **110**, 869 (1994).  
<https://doi.org/10.2473/shigentosozai.110.869>
- [25] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
- [26] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer, Berlin, Heidelberg (1984). 393 p. ISBN: 978-3-662-02403-4
- [27] M. Pollak. *Phil. Mag.* **23**, 519 (1971).  
<https://doi.org/10.1080/14786437108216402>
- [28] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники*. Высш. шк., М. (1986). 368 с.

*Редактор Ю.Э. Китаев*