

03,07,10

Ab initio расчет структуры и частотные зависимости диэлектрических свойств новых полупроводников $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ ($x = 0.001$ и 0.005)© С.Н. Мустафаева¹, С.М. Асадов^{2,3} С.С. Гусейнова^{1,4}¹ Институт физики МНОА,
Баку, Азербайджан² Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева МНОА,
Баку, Азербайджан³ Научно-исследовательский институт „Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия“ АГУНП,
Баку, Азербайджан⁴ Университет Хазар,
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 3 февраля 2024 г.

Принята к публикации 4 февраля 2024 г.

Проведены исследования моноклинной структуры $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ в рамках теории функционала плотности (DFT). Рассмотрены случаи замещения атомов индия тулием. Параметры элементарной ячейки определялись в оптимизированных суперъячейках $TlInS_2$ с учетом приближения локальной плотности. На основе расчетов моноклинной структуры с пространственной группой $C/2c$ (координационное число $Z = 16$, № 15) теоретически определены параметры решетки для слоистого кристалла $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ и сопоставлены с экспериментальными результатами. В кварцевых ампулах были синтезированы новые полупроводниковые поликристаллы составов $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005), из которых методом направленной кристаллизации выращены соответствующие монокристаллы. Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает, что все составы $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ имеют устойчивую моноклинную сингонию с пр. гр. $C/2c$. Вычисленные параметры элементарной ячейки образцов $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ подтверждают это. В монокристаллах изучены диэлектрические свойства в переменных электрических полях частотой $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz при комнатной температуре. Установлены релаксационный характер диэлектрической проницаемости, природа диэлектрических потерь, а также прыжковый механизм переноса заряда в образцах $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$. С использованием модели Мотта рассчитаны параметры локализованных состояний в кристаллах образцов $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$. Показано, что по сравнению с нелегированным $TlInS_2$ проводимость на переменном токе, плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда в $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ увеличиваются.

Ключевые слова: моноклинная структура, DFT LDA, монокристалл $TlInS_2$, влияние легирования, примесь тулия, параметры элементарной ячейки, диэлектрическая проницаемость, прыжковая проводимость, частотная дисперсия, диэлектрические потери.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57789.8

1. Введение

Легированные фазы на основе слоистых кристаллов соединений группы $TlB^{III}C_2^{VI}$, имеющие высокую фоточувствительность, являющиеся перспективными сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми материалами. Они могут быть использованы как активные материалы датчиков инфракрасного и видимого диапазона, рентгеновского и гамма-излучения, элементов памяти и т.д. [1–19]. Свойства этих соединений существенно зависят от параметров легирующих компонентов, химического состава и структуры матрицы (размера кристаллов, их морфологии, доли кристаллической фазы), а также и условий обработки. В частности, материалы на основе тройного соединения $TlInS_2$, имеющие слоистую структуру, характеризуются анизотропией физических свойств и являются перспективными в качестве актив-

ных элементов полупроводниковых устройств [1–19]. Кристаллическая структура соединения $TlInS_2$ характеризуется образованием нескольких полиморфных модификаций [1,2]. Сообщается по крайней мере о пяти стабильных полиморфных модификациях соединения $TlInS_2$: моноклинной [3–5], ромбической [4], тетрагональной [6], гексагональной [7] и триклинной [8].

Особенности структуры сказываются на физических свойствах $TlInS_2$ [9–19]. Это подтверждается, в частности, результатами изучения температурной зависимости степени анизотропии проводимости монокристаллов $TlInS_2$ на постоянном токе [9]. Результаты низкотемпературных (100–300 K) рентгенографических исследований монокристалла $TlInS_2$ указывают на то, что с ростом температуры параметры элементарной ячейки кристалла плавно увеличиваются [10]. На кривых температурной зависимости параметров решеток наблюдаются анома-

лии в виде перегибов и изломов при температурах, соответствующих фазовым переходам в TlInS_2 . Определен коэффициент линейного теплового расширения α вдоль кристаллографического направления $[001]$ кристалла TlInS_2 . С ростом температуры значение коэффициента α несколько изменяется. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе (ас-проводимость) монокристалла соединения TlInS_2 также заметно меняются под влиянием легирования редкоземельными трехвалентными ионами Re [11]. Однако закономерности влияния состава на свойства легированных слоистых кристаллов на основе TlInS_2 мало изучены.

Мало работ, посвященных исследованию процессов кристаллизации и свойств легированных TlInS_2 , содержащих Re . Добавление примеси, например, эрбия (Er) приводит к значительному улучшению диэлектрических характеристик кристаллов TlInS_2 [11]. Сильное изменение свойств кристаллов на основе TlInS_2 , в частности, можно связать с модифицированием зонной структуры за счет частичного катионного замещения при введении Er^{3+} в кристаллическую решетку TlInS_2 . Легированные трехвалентными редкоземельными ионами Re^{3+} кристаллы TlInS_2 изучены недостаточно.

Формирование новых электронных материалов с заданным комплексом физико-химических характеристик связано с изучением многокомпонентных сплавов, включающих легирующие элементы. При этом в сплавах замещения можно варьировать межатомные расстояния и характер обменных взаимодействий, приводящих, например, к структурному упорядочению, а также к фазовым превращениям в TlInS_2 [12–18]. Эти явления существенно зависят от величины и типа замещения примеси, например, Re . Поэтому комплексное изучение структуры и физических свойств TlInS_2 , содержащего Re , представляет собой актуальную задачу.

Неясно также, какие физико-химические механизмы ответственны за формирование чувствительных параметров (диэлектрические коэффициенты, фотолюминесценция и др.) при катионном замещении Re^{3+} в кристаллической решетке TlInS_2 .

Цель настоящей работы — изучение влияния легирующей примеси тулия ($x = 0.001$ и 0.005) на структуру и диэлектрические характеристики выращенных монокристаллов TlInS_2 моноклинной модификации с использованием расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Второй целью является выяснение механизма переноса заряда в образцах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0.001$ и 0.005) в переменных электрических полях радиочастотного диапазона при комнатной температуре.

2. Методическая часть

2.1. DFT-расчет параметров решетки

Использовался пакет программ ATK на основе теории функционала плотности. В DFT-расчетах рассматривались электронные конфигурации компонен-

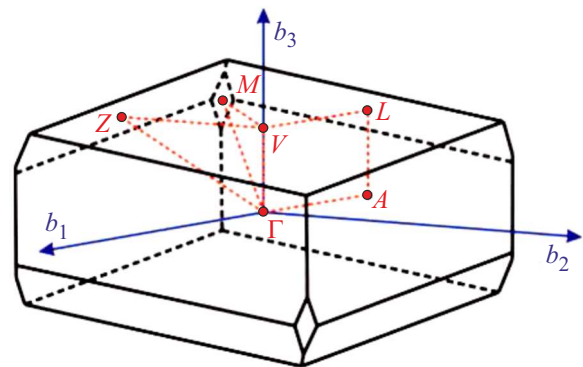


Рис. 1. Схема первой зоны Бриллюэна кристаллической решетки базоцентрированной моноклинной сингонии для TlInS_2 .

тов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$: Tl — $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, In — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$, S — $[\text{Ne}]3s^23p^4$ и примеси Tm — $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$. Выполнены DFT-расчеты параметров решетки моноклинной структуры $C/2c$ с координационным числом $Z = 16$ суперъячеек на основе TlInS_2 . Структуру суперъячейки кристалла оптимизировали изменением позиции атомов компонентов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$, формы и объема элементарной ячейки. Энергия отсечки плоской волны в расчетах самосогласованного поля равнялась 300 eV. Использовали схему генерации k -точек по методу Монкхорста–Пака с плоской сеткой размерностью $4 \times 4 \times 2$ точки для зоны Бриллюэна моноклинной структуры (рис. 1). Это обеспечивает сходимость метода при полной энергии элементарной ячейки $\geq 5 \cdot 10^{-6}$ eV/atom. Порог сходимости для межатомных сил составлял 10^{-4} eV/Å.

В DFT-расчетах принимали, что соединение TlInS_2 кристаллизуется в центрированной моноклинной решетке с пространственной группой симметрии $C/2c$, $Z = 16$ и имеет четыре формульные единицы на примитивную ячейку, содержащую 32 атома. Примитивная элементарная ячейка на основе кристаллов TlInS_2 , рассчитанная методом DFT, представлена на рис. 1.

2.2. Приготовление образцов и детали эксперимента

В качестве исходных химических элементов использовали: Tl (Tl-00), In (In-000), S (ос. ч. 16-5), Tm (99.99%). Поликристаллические образцы составов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) синтезировали из взятых в стехиометрических количествах элементов по методике описанной в [11,19]. Компоненты непосредственно сплавляли в вакуумированных до 10^{-3} Pa кварцевых ампулах в электропечи. Ампулы с образцами на начальном этапе нагревали со скоростью 20–30 K/h до температуры 720 K, при которой выдерживали 24 h. Затем температуру ампулы повышали до 1050 K (температура плавления TlInS_2 $T_m = 1040$ K) и выдерживали 5 h. Далее ампулы с образцами охлаждали до комнатной температуры со ско-

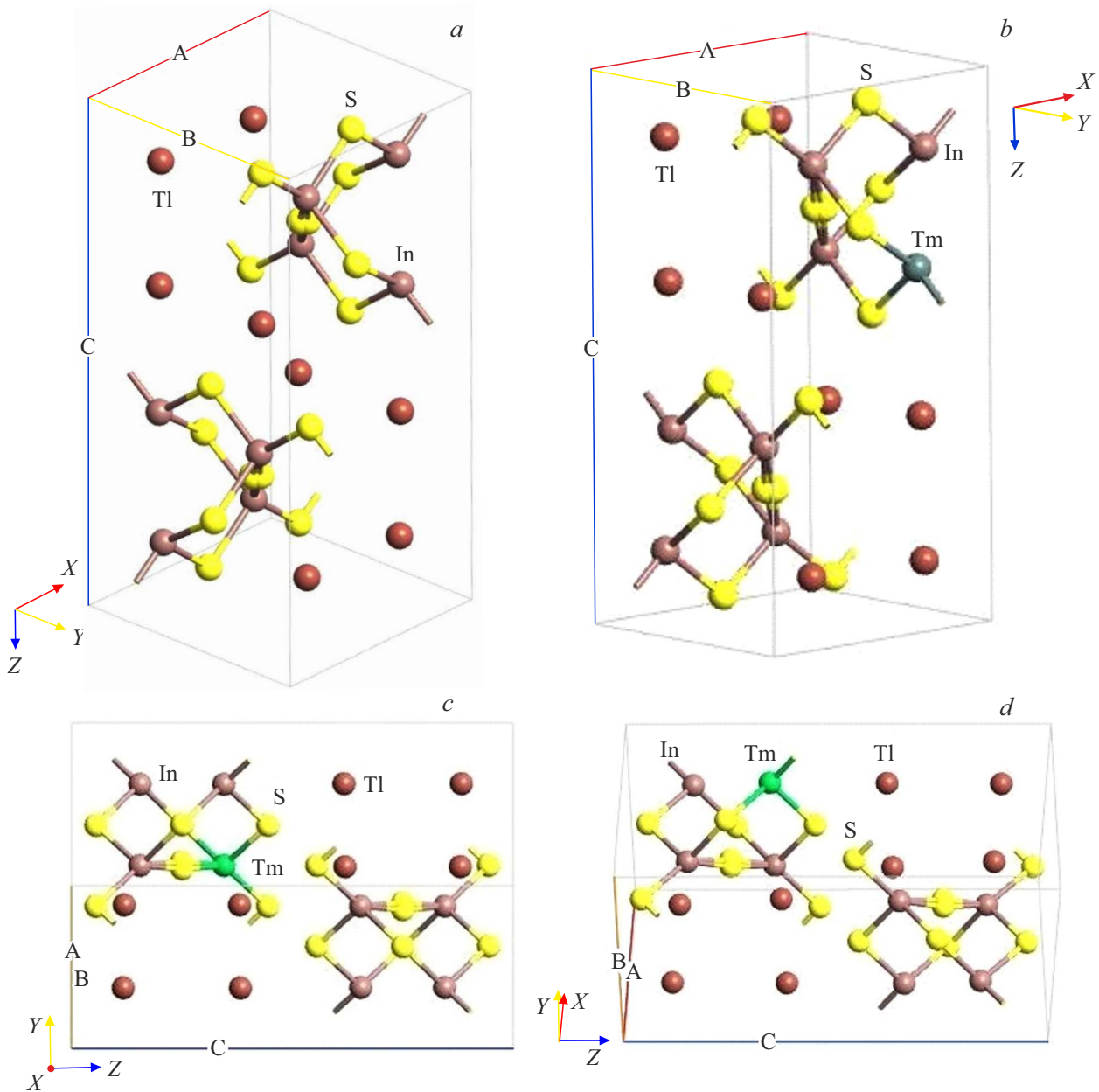


Рис. 2. Оптимизированные структуры суперячеек на основе кристаллов TlInS_2 , полученные нами из *ab initio* расчетов методом DFT в приближении LDA: *a* — примитивная ячейка кристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией (пр. гр. $C/2c$, $Z = 16$); *b, c, d* — примитивная ячейка кристалла TlInS_2 , включающего Tm, с моноклинной сингонией.

ростью 10–20 K/h. Гомогенизирующий отжиг синтезированных поликристаллических образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) производили в вакууме 10^{-3} Па при 670 K в течение 120 h. После отжига ампулы с образцами закаляли в холодной воде. Завершенность синтеза образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью термического анализатора STA 449 F3 Jupiter и методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы были получены для порошкообразных образцов на дифрактометре типа D8-ADVANCE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в

режиме $0.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ при 40 kV и 40 mA. Из синтезированных кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ в агатовой ступке готовили порошковые образцы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$. Анализ рентгенограмм синтезированных образцов проводили с использованием базы данных ICDD PDF-4 и экспериментальных значений параметров решетки TlInS_2 при комнатной температуре.

Монокристаллы образцов составов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) выращивали вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера [11,19]. Предварительно синтезированные поликристаллы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ростовых ампулах

длиной 30 mm и диаметром 9 mm с дном в виде конуса подвергали направленной кристаллизации. Поликристаллический образец заданного состава $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ массой 10 g загружали в ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Затем ампулу с образцом помещали в трубчатую вертикальную двухзонную электрическую печь установки для выращивания кристаллов. Температуру каждой из двух зон печи (горячая зона — ≤ 1050 K, ростовая зона — ≤ 1040 K) регулировали отдельно друг от друга. Точность поддержания температуры в двухзонной печи составляла ± 0.5 K. Температурный градиент на фронте кристаллизации при выращивании составлял 2–3 K/min. Максимальная температура горячей зоны печи составляла 1050 K (на 10 K больше T_m соединения TlInS_2). Скорость роста (скорость фронта кристаллизации) монокристалла была 0.1–0.2 mm/h. Поликристаллический образец состава $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) в ампуле, помещенной в горячую зону печи, расплавлялся и выдерживался в течение 1–2 h. Затем ампулу с расплавом перемещали из горячей зоны в зону роста со скоростью 10 mm/h и выращивали монокристаллы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$. Далее обе зоны печи одновременно охлаждали со скоростью 20–30 K/h до 700 K и при этой температуре в течение 100 h проводили отжиг монокристаллов. Отожженные монокристаллы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Таким образом, получили однородные темно-оранжевые монокристаллы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005).

Измерения диэлектрических свойств и проводимости были выполнены на монокристаллических образцах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005). Образцы для электрофизических исследований изготавливали в виде плоских конденсаторов. Микроскопический анализ (микроскоп Zeiss KL1500) показал, что образцы имели высокое качество и микровключения в них отсутствовали. Ориентировка образцов относительно кристаллографических осей не проводилась, поскольку кристаллы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ принадлежат моноклинной сингонии и характеризуются слоистой структурой. Они легко скалывались по базисной плоскости кристалла.

В качестве электродов на поверхности образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ наносили серебряную пасту Leitsilber. Толщина образцов составляла 0.02–0.09 cm. Диэлектрические коэффициенты образцов измеряли резонансным методом [11,19]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Диэлектрические свойства измерены в направлении, перпендикулярном слоям кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$. Все диэлектрические измерения проводили при 300 K. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) $\pm 1.0-1.5$ деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и 7% для тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура легированных образцов

Для системы, состоящей из N электронов, волновая функция находится с учетом пространственных и спиновых координат электронов. В частности, в DFT используется функция, зависящая от трех пространственных переменных электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. В этом случае функционал полной энергии записывается известным образом [11]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int V_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

где $V_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ — потенциал кулоновского притяжения электронов к ядрам, $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ — кинетическая энергия, $\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ — кулоновские межэлектронные взаимодействия, $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ — остальные вклады в межэлектронные взаимодействия (обменно-корреляционный потенциал). Результаты DFT-расчетов, в частности, для полупроводников сильно зависят от вида обменно-корреляционного потенциала E_{XC} , который характеризует многочастичные взаимодействия.

В DFT-расчетах обменно-корреляционный функционал E_{XC} нами использовался в приближении локальной плотности (LDA). Расчеты с использованием функционала E_{XC} в приближении обобщенного градиента (GGA) с параметризацией PBE чуть завышают значения параметров решетки TlInS_2 . Это связано с тем, что при расчете потенциала E_{XC} в приближении GGA учитываются как локальное значение электронной плотности, так и ее градиент [19].

Оптимизированные структуры суперъчеек на основе кристаллов TlInS_2 , полученные нами из расчетов методом DFT в приближении LDA, указывают на то, что они имеют моноклинную сингонию с параметрами элементарной ячейки $a = 10.901$, $b = 10.945$, $c = 15.181$ Å (пр. гр. $C/2c$, $Z = 16$, № 15), согласующимися с данными РФА.

Замещение в структуре чистого TlInS_2 атома индия атомом тулия (рис. 2, a, b, c, d) существенно не изменяет параметры кристаллической решетки (табл. 1).

Анализ порошковых образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0.001$ и 0.005) методом РФА показал, что они, как и TlInS_2 , имеют моноклинную структуру с пространственной группой симметрии $C/2c$. Отсутствие примесных рефлексов на рентгенограммах указывает на то, что образцы не содержат других фаз. На рентгенограммах образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) имеющиеся дифракционные рефлексы соответствуют моноклинной фазе TlInS_2 . Вплоть до состава $x = 0.005$ образцы не содержат рефлексов других фаз.

В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение параметров элементарной ячейки по-

Таблица 1. Оптимизированные методом DFT параметры кристаллической структуры $\text{TlIn}_{0.999}\text{Tm}_{0.001}\text{S}_2$ с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c$, $Z = 16$, № 15) в сравнении с экспериментальными данными о кристаллической структуре TlInS_2

Параметры решетки, Å	Расчет методом DFT в приближении LDA, $\text{TlIn}_{0.999}\text{Tm}_{0.001}\text{S}_2$	Эксперимент, TlInS_2		
		Настоящая работа	[4]	[12]
a	10.901	10.9017	10.95	10.90
b	10.945	10.9412	10.95	10.94
c	15.181	15.1809	15.14	15.18

лученных легированных монокристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) с параметрами элементарной ячейки TlInS_2 . В табл. 1 для сравнения приведены также известные данные по структурным характеристикам соединения TlInS_2 . Видно, что параметры решетки моноклинной фазы на основе TlInS_2 согласуются с литературными данными. Таким образом, обнаружено, что параметры элементарной ячейки легированного полупроводника $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ при изменении состава от $x = 0.001$ до $x = 0.005$ практически одинаковы.

3.2. Диэлектрические свойства

На рис. 3–7 представлены результаты измерений частотных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и электропроводности на переменном токе монокристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005), выполненных при комнатной температуре.

Из рис. 3 видно, что во всем изученном диапазоне частот зависимость $\epsilon'(f)$ для $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ характеризовалась более ощутимой дисперсией по сравнению с TlInS_2 . Увеличение концентрации легирующей примеси тулия в кристаллах приводило к заметному увеличению ϵ' (более чем в три раза), как видно из рис. 4. Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ свидетельствуют о релаксационной дисперсии (рис. 5).

На рис. 6 показаны для сравнения частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в „чистом“ кристалле TlInS_2 (кривая 1) и легированном тулием кристалле $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ с концентрацией тулия $x = 0.005$ (кривая 2). Гиперболический спад $\text{tg } \delta$ свидетельствует о потерях сквозной проводимости в изученных образцах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$. Введение тулия в решетку TlInS_2 приводило к существенному увеличению $\text{tg } \delta$.

Построенная частотная зависимость проводимости на переменном токе σ_{ac} (ас-проводимости) образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ представлена на рис. 7. Значение σ_{ac} для образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ было значительно выше, чем для TlInS_2 . На частотной зависимости $\sigma_{ac}(f)$ в

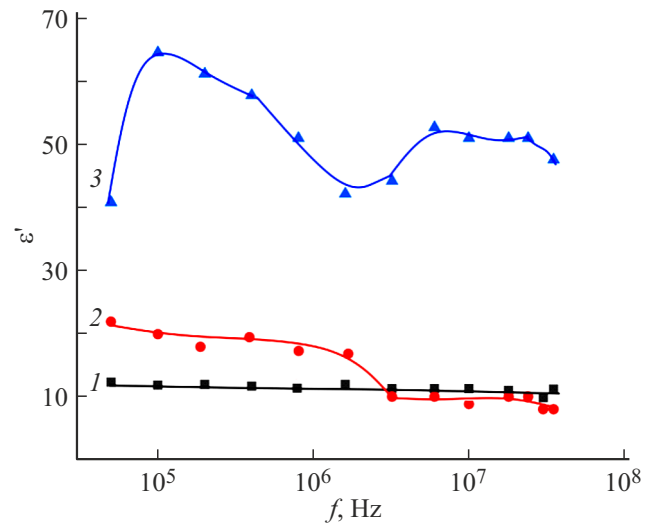


Рис. 3. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ различных составов: $x = 0$ (1), 0.001 (2) и 0.005 (3); $T = 298$ К.

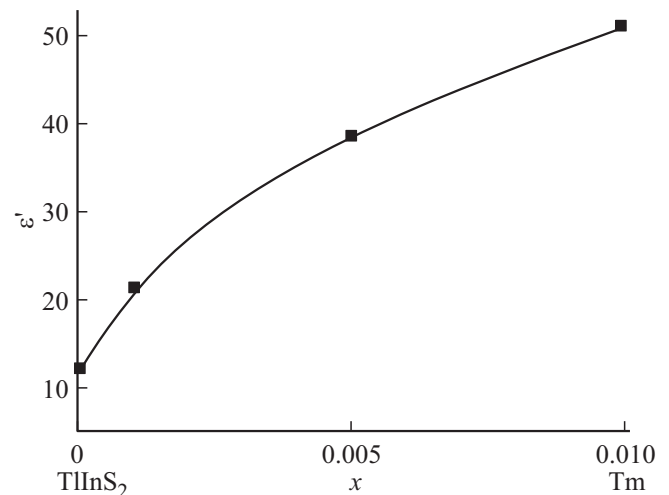


Рис. 4. Зависимость действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ от их состава при $f = 5 \cdot 10^4$ Hz; $T = 298$ К.

TlInS_2 наблюдались два участка. Вначале имела место зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, которая затем (при $f \geq 10^7$ Hz) переходила к суперлинейному закону $\sigma_{ac} \sim f^{1.2}$.

В образце состава $\text{TlIn}_{0.999}\text{Tm}_{0.001}\text{S}_2$ закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ имел место в области частот $5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^6$ Hz, а при более высоких частотах наблюдалась линейная зависимость ас-проводимости от частоты.

Для состава $\text{TlIn}_{0.995}\text{Tm}_{0.005}\text{S}_2$ на зависимости $\sigma_{ac}(f)$ наблюдались три участка. Вначале до $2 \cdot 10^5$ Hz имела место зависимость $\sigma_{ac} \cdot f^{0.5}$, которая затем сменялась зависимостью $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а с дальнейшим увеличением частоты от $6 \cdot 10^6$ Hz вплоть до 35 МГц наблюдался линейный участок $\sigma_{ac} \sim f$.

Полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ для $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [19,20]. По экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ была вычислена плотность состояний на уровне Ферми в рамках модели Мотта по формуле

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

где e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, N_F — плотность состояний вблизи уровня Ферми, $a_L = 1/\alpha$ — радиус локализации; α —

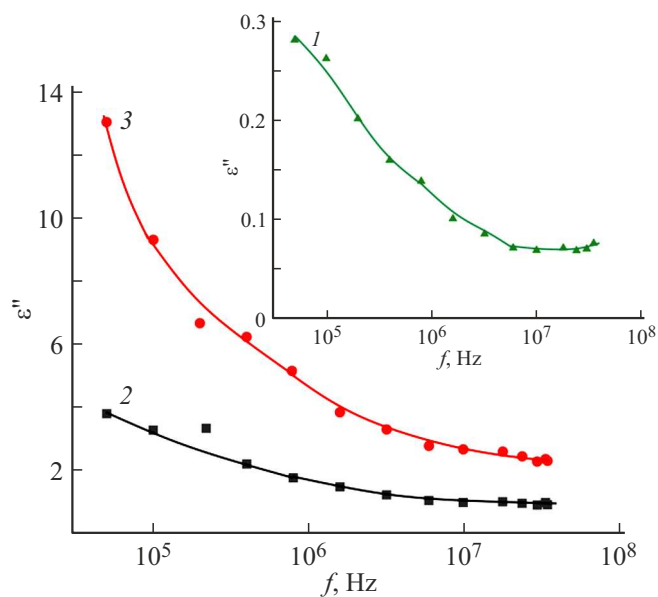


Рис. 5. Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ различных составов: $x = 0$ (1), 0.001 (2) и 0.005 (3); $T = 298$ К.

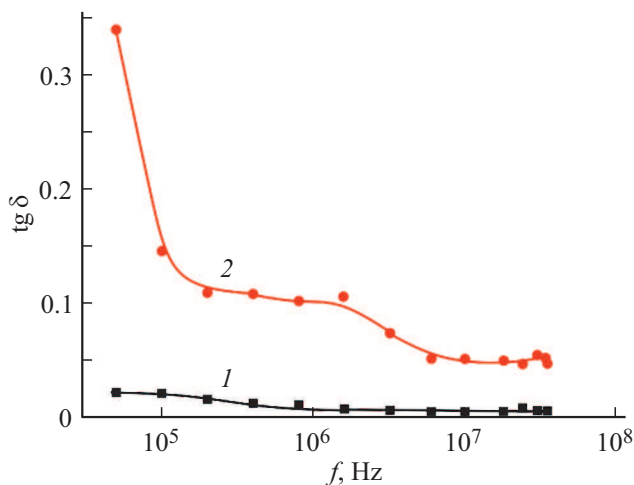


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в TlInS_2 (кривая 1) и $\text{TlIn}_{0.995}\text{Tm}_{0.005}\text{S}_2$ (кривая 2); $T = 298$ К.

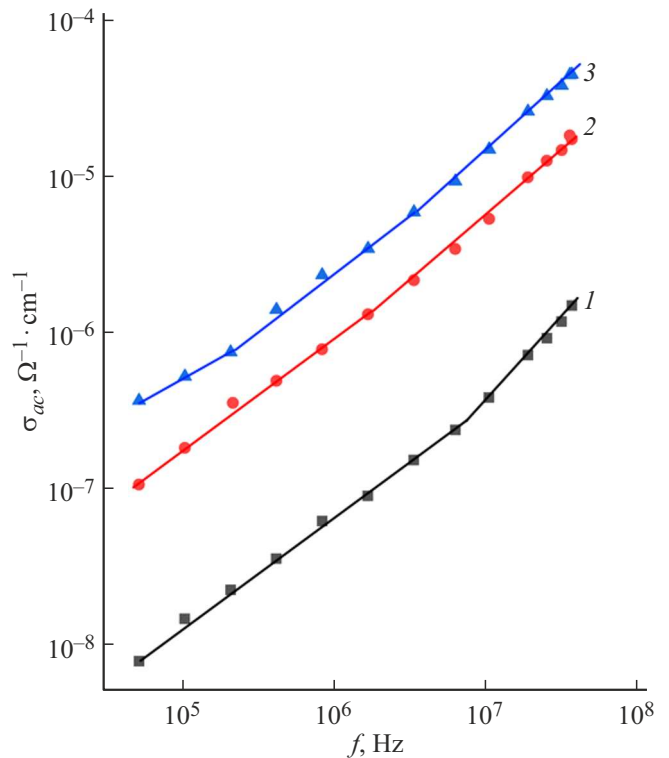


Рис. 7. Частотная зависимость ас-проводимости кристаллических образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ различных составов: $x = 0$ (1), 0.001 (2) и 0.005 (3); $T = 298$ К.

Таблица 2. Вычисленные нами по данным высокочастотных диэлектрических измерений параметры локализованных состояний в кристаллах образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$

x	$N_F, \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	$R, \text{Å}$	τ, s	$\Delta E, \text{eV}$
0	$5.2 \cdot 10^{18}$	86	$2 \cdot 10^{-7}$	0.14
0.001	$1.9 \cdot 10^{19}$	90	$3.3 \cdot 10^{-7}$	0.03
0.005	$3.1 \cdot 10^{19}$	90	$3.3 \cdot 10^{-7}$	0.02

постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} — фононная частота.

При вычислениях значений N_F образцов на основе TlInS_2 для радиуса локализации взято значение $a_L = 14 \text{ Å}$, как и в кристалле TlInS_2 [11,19], а значение v_{ph} взято равным 10^{12} Hz [11].

Вычисленные нами для этих параметров a_L и v_{ph} значения N_F для образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005) приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации тулия в $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ приводит к увеличению плотности состояний N_F на уровне Ферми.

Согласно теории прыжковой проводимости носителей заряда в неупорядоченных материалах на переменном токе, среднее расстояние прыжков носителей заряда R определяется по следующей формуле [19,20]:

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

В формуле (2) значение f соответствует средней частоте, при которой наблюдается $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ — закон Мотта. Вычисленные по формуле (2) значения R для кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ также приведены в табл. 2. Эти значения R примерно в шесть раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в кристаллах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$. Значение R позволило по формуле

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

определить среднее время прыжков носителей заряда в кристаллах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$, значения которого размещены в четвертом столбце таблицы.

По формуле [19,20]

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

в образцах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (последний столбец таблицы). Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации тулия в $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ приводит к сужению энергетической полосы ΔE , увеличению плотности состояний N_F на уровне Ферми, среднего расстояния и времени прыжков. Таким образом, установлено, что введение тулия в кристаллическую решетку моноклинной сингонии TlInS_2 модифицирует частотные зависимости ее диэлектрических коэффициентов и параметры локализованных в запрещенной зоне состояний.

4. Заключение

Оптимизированные структуры суперъячеек на основе кристаллов TlInS_2 , полученные нами из расчетов методом DFT в приближении LDA, имеющие моноклинную сингонию (пространственная группа $C/2c$, $Z = 16$, № 15) с соответствующими параметрами элементарной ячейки, согласуются с данными РФА образцов. Легирование образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ (для составов с $x = 0, 0.001$ и 0.005) не приводит к появлению на рентгенограммах РФА новых линий, обусловленных примесными центрами тулия. Параметры элементарной ячейки легированных примесью тулия образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ совпадают с параметрами исходного TlInS_2 . Все составы монокристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001$ и 0.005), выращенные методом направленной кристаллизации, формируются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C/2c$). Найденные методом РФА параметры решетки кристаллов TlInS_2 имеют следующие значения: $a = 10.9017$, $b = 10.9412$, $c = 15.1809 \text{ \AA}$, $\beta = 100.21^\circ$. Тулий, введенный в катионную подрешетку системы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0.001$ и 0.005), активно влияет на диэлектрические характеристики образцов.

Установлено, что легирование тулием моноклинной структуры TlInS_2 приводит к существенному изменению ее диэлектрических свойств. Увеличение концентрации Tm x от 0 до 0.005 при катионном замещении в

TlInS_2 привело к заметным изменениям диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в переменных электрических полях частотой $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ при комнатной температуре. В этом случае увеличиваются действительная (более чем в три раза) и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, ас-проводимость и потери сквозной проводимости.

Частотная зависимость ас-проводимости σ_{ac} образцов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0.001$ и 0.005) при 298 К обнаруживает прыжковый механизм переноса заряда. Обнаруженная нами закономерность $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в образце состава $\text{TlIn}_{0.999}\text{Tm}_{0.001}\text{S}_2$ характерна для прыжковой проводимости. Она имела место в области частот $f = 5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$, а при более высоких частотах наблюдалась линейная зависимость ас-проводимости от частоты.

Для состава $\text{TlIn}_{0.995}\text{Tm}_{0.005}\text{S}_2$ зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ наблюдалась при частотах от $2 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$, а в области частот от $6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ до 35 MHz имел место линейный участок $\sigma_{ac} \sim f$. Расчеты зависимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в рамках модели Мотта показывают, что введение тулия с концентрацией $x = 0.001 - 0.005$ в кристаллы TlInS_2 приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми ($5.2 \cdot 10^{18} - 3.1 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$), среднего расстояния (86–90 Å) и времени ($2 \cdot 10^{-7} - 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$) прыжков носителей заряда из одного локализованного состояния в другое.

Таким образом, в выращенных нами новых монокристаллических образцах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ ($x = 0.001$ и 0.005) с моноклинной сингонией выявлена значительная частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и ас-проводимости при частотах $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ и температуре 298 К. Другими словами, изменение концентрации примеси тулия в кристаллах TlInS_2 позволяет модифицировать их диэлектрические характеристики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. ФТТ **61**, 11, 2030 (2019). [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Phys. Solid State **51**, 11, 1999 (2004). <https://doi.org/10.1134/S1063783419110246>].
- [2] О.Б. Плющ, А.Ю. Шелег. Кристаллография **44**, 5, 873 (1999). [O.B. Plyushch, A.U. Sheleg. Crystal. Reports **44**, 5, 813 (1999)].
- [3] T. Babuka, O.O. Gomonnaic, K.E. Glukhov, L.Yu. Kharkhalis, M. Sznajder, D.R.T. Zahn. Acta Phys. Pol. A **136**, 4, 640 (2019). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136>.
- [4] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.G. von Schnering. Phys. Rev. B **26**, 6, 3211 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3211>.

- [5] H. Hahn, B. Wellman. *Sci. Nature* **54**, 2, 42 (1967).
<https://doi.org/10.1007/bf00680166>
- [6] K.-J. Range, G. Engert, W.A. Muller, A. Weiss. *Z. Naturforsch. B.* **29**, 181 (1974).
<https://doi.org/10.1515/znb-1974-3-410>
- [7] T.J. Isaacs, J.D. Feichtner. *J. Solid State Chem.* **14**, 3, 260 (1975). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90030-4)
- [8] Project 2D Materials Encyclopedia. *TlInS₂*. mp-632539.
<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-632539/>
- [9] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. *ФТТ* **51**, *11*, 2140 (2009). [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. *Phys. Solid State* **51**, *11*, 2269 (2009).
<https://doi.org/10.1134/S1063783409110122>].
- [10] А.А. Шелег, В.В. Шевцова, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. *Поверхность* **11**, 39 (2013). [A.U. Sheleg, V.V. Shautsova, V.G. Hurtavu, S.N. Mustafaeva. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. **7**, 6, 1052 (2013)].
<https://doi.org/10.1134/s1027451013060190>].
- [11] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, Н.З. Гасанов, В.Ф. Лукичев. *ФТТ* **64**, 6, 628 (2022). [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, S.S. Huseynova, N.Z. Gasanov, V.F. Lukichev. *Phys. Solid State* **64**, 6, 617 (2022)].
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299>].
- [12] S. Kashida, Y. Kobayashi. *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 4, 1027 (1999). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/4/010>
- [13] O.V. Korolik, S.A. Kaabi, K. Gulbinas, A.V. Mazanik, N.A. Drozdov, V. Grivickas. *J. Lumin.* **187**, 507 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.065>
- [14] V. Grivickas, P. Scajev, V. Bikbajevs, O.V. Korolik, A.V. Mazanik. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 2102 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c8cp06209a>
- [15] M. Isik, N.M. Gasanly, F. Korkmaz. *Phys. B: Condens. Matter* **421**, 50 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.03.046>
- [16] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. *J. Mater. Sci.* **41**, 3569 (2006).
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-5618-0>.
- [17] K.R. Allakhverdiev, N.D. Akhmed-zade, T.G. Mamedov, T.S. Mamedov, Mir-Gasan Yu. Seidov. *Low Temp. Phys.* **26**, *1*, 56 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.593863>
- [18] M.M. El-Nahass, M.M. Sallam, A.H.S. Abd Al-Wahab. *Curr. Appl. Phys.* **9**, 2, 311 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.02.011>
- [19] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, Н.З. Гасанов, В.Ф. Лукичев. *ФТТ* **64**, 6, 628 (2022). [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, S.S. Huseynova, N.Z. Gasanov, V.F. Lukichev. *Phys. Solid State* **64**, 6, 617 (2022).
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299>].
- [20] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP, Oxford, (2012). 590 p. ISBN: 9780199645336

Редактор Е.Ю. Флегонтова