

УДК 541.123.3 + 537.226.2

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. С. Н. Мустафаева<sup>1,\*</sup>, С. М. Асадов<sup>2,3,4</sup>, М. М. Годжаев<sup>5</sup><sup>1</sup>Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 131<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия» Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20<sup>3</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113<sup>4</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20<sup>5</sup>Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 5008 Сумгаит, ул. Бадалбейли, 43

\*e-mail: solmust@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Синтезированы тройные соединения  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ , а также твердые растворы  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ). Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав и параметры решетки образцов этих составов, выращенных методом направленной кристаллизации. При комнатной температуре образцы имели слоистую структуру и моноклинную сингонию с пр. гр.  $C_{2h}^6$  (C2/c). Установлены закономерности в изменениях свойств с изменением состава образцов. В монокристаллических образцах твердых растворов на основе  $\text{TlInS}_2$  изучены частотные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и проводимости в переменных электрических полях ( $\sigma_{ac}$ ) поперек слоев кристаллов. Измерения диэлектрических свойств образцов проводили резонансным методом в области частот переменного электрического поля  $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$  Гц. Наблюдаемый гиперболический спад  $\text{tg}\delta$  с ростом частоты свидетельствует о том, что в изученных твердых растворах имеют место потери на проводимость. Установлен прыжковый механизм переноса носителей заряда в  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  и определены параметры локализованных состояний в запрещенной зоне образцов: плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми ( $N_F = 5.8 \times 10^{18} - 1.9 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ ), средние значения времени ( $\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$ ) и расстояния прыжков ( $R = 86 \text{ Å}$ ), а также энергетический разброс локализованных состояний в окрестности уровня Ферми ( $\Delta E = 47 \text{ мэВ}$ ). Установлено, что изученные параметры ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\sigma_{ac}$ ) монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) увеличиваются с ростом содержания  $\text{TlGaSe}_2$ .

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

DOI: 10.31857/S0002337X24040078, EDN: MZRQV1

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые твердые растворы используются в микро- и нанoeлектронике благодаря возможности непрерывного изменения их химического состава и управления свойствами и спектральным диапазоном 0.32–32 мкм. В последнее время в числе фоточувствительных и лазерных материалов появились пятикомпонентные составы, в частности, на основе соединений типа  $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_6^{\text{VI}}$ , обладающих уникальными свойствами (оптическими, электрическими, фото-, пьезоэлектрическими и др). Полупрово-

дниковые тройные соединения  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  имеют слоистую структуру, малое различие периодов решетки и характеризуются сильной анизотропией физических свойств, высокой фоточувствительностью и оптической прозрачностью. Поэтому эти материалы являются перспективными для применений в фотоприемниках, фотопреобразователях, детекторах импульсного лазерного излучения и рентгенрегистрирующих устройствах. Кристаллы  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  имеют различные модификации, например в виде двумерных слоев (2D), и в них наблюдается последовательность фазовых переходов [1].

Физические и физико-химические свойства кристаллов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  были предметом ряда работ. В частности, результаты низкотемпературных рентгенографических исследований монокристаллов  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  показывают, что в них имеют место фазовые переходы. При комнатной температуре они принадлежат к слоистому структурному типу  $\beta\text{-TlInS}_2$  [2]. В таком кристалле период решетки в направлении оси  $c$  содержит монослой, что приводит к анизотропии свойств. Это подтверждается изучением температурной зависимости степени анизотропии проводимости монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  на постоянном токе [3, 4]. В направлении оси  $c$  кристаллов  $2D\text{-TlInS}_2$  сильно чувствительны также и другие свойства. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе монокристаллов  $\text{TlInS}_2$ , а также влияние на них  $\gamma$ -облучения изучены в [5].

Методом спектроскопии в работе [6] исследована собственная фотолюминесценция (ФЛ) нелегированных и легированных В-, Ag- или Eg-слоистых монокристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Обнаружено, что положение и интенсивность спектрального пика ФЛ при 2.4 эВ сильно зависят от падения возбуждающего света и его поляризации относительно кристаллографических направлений. Показано, что присутствие примесей В и Ag в  $\text{TlInS}_2$  не влияет на собственную эмиссию ФЛ, а введение примеси Eg усиливает и модифицирует тонкую экситонную структуру в сегнетоэлектрической фазе  $\text{TlInS}_2$  при низких температурах. Электронные и оптические свойства слоистого кристалла  $\text{TlInS}_2$  исследованы в рамках теории функционала плотности [7]. Зонный электронный спектр и парциальная плотность состояний рассчитаны с учетом дисперсионной поправки. На основе расчетов зонной структуры были получены оптические характеристики  $\text{TlInS}_2$ , такие как действительная и мнимая части диэлектрической функции, показатель преломления и коэффициент поглощения. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по оптическим свойствам  $\text{TlInS}_2$  показывает хорошее согласие. В работе [8] исследовано влияние рентгеновского облучения на проводимость постоянного тока сегнетоэлектриков политипов  $C$  и  $2C$  кристалла  $\text{TlInS}_2$  в интервале температур 100–300 К. Рентгеновское облучение (поглощенные дозы 0.9 и 2.7 кГр) приводит к увеличению электропроводности как  $C$ -, так и  $2C\text{-TlInS}_2$  пропорционально поглощенной дозе. Проводимость этих образцов снижается при охлаждении в интервале температур 100–300 К.

Изучено влияние электронов на свойства поверхности, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и структуру монокристалла  $\text{TlInS}_2$  [9]. Облучение  $\text{TlInS}_2$  электронами с энергией

2 МэВ и флюенсом  $2 \times 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> приводит к изменению поверхности образца. Радиационная обработка  $\text{TlInS}_2$  электронами указывает на появление новых пиков при 204, 224 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС и стимулирует образование однофазного слоя на поверхности с гексагональной структурой (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ).

Полупроводниковые монокристаллы  $\text{TlGaSe}_2$  характеризуются высокой fotocувствительностью и эффектом памяти [10]. Кристаллы  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  также чувствительны к различным внешним электрическим полям и облучениям, что подтверждает изучение дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  при радиочастотах [11]. Это подтверждается также изучением влияния  $\gamma$ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  как при комнатной [12], так и при низких температурах [13].

Помимо вышеуказанных двумерных ( $2D$ ) кристаллических материалов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ , в последнее время значительно возрос интерес к  $2D$ -твердым растворам. Благодаря своей атомно-тонкой геометрической структуре и уникальным электронным и оптическим свойствам  $2D$ -твердые растворы и гетероструктуры [14] актуальны для потенциального применения в интегральных устройствах нано- и оптоэлектроники.

Исследование диэлектрических и электрических откликов в полупроводниковых многокомпонентных халькогенидах таллия, в частности в  $\text{TlGaSe}_2\text{--TlInS}_2$  [15–18], представляет собой сложную задачу. Результаты физико-химического анализа указывают на то, что  $T$ - $x$ -диаграмма фазового равновесия системы  $\text{TlGaSe}_2\text{--TlInS}_2$  относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [18]. Эвтектическая точка располагается ниже температур плавления компонентов. Из расплава кристаллизуются два твердых раствора:  $\alpha$  (на основе  $\text{TlGaSe}_2$ ) и  $\beta$  (на основе  $\text{TlInS}_2$ ). Эвтектика плавится при 953 К и имеет состав 50 мол.%  $\text{TlInS}_2$ .

Для получения комплексного объяснения закономерного изменения чувствительных свойств от состава твердых растворов важны как экспериментальные, так и теоретические работы. Так, например, монотонные отклики диэлектрических свойств от состава наблюдаются в образцах твердых растворов  $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) на основе  $\text{TlGaSe}_2$  [18]. Однако не проведен рентгеновский анализ параметров решетки и не изучены диэлектрические свойства твердых растворов системы  $\text{TlInS}_2\text{--TlGaSe}_2$  на основе моноклинной фазы  $\text{TlInS}_2$ .

Цель настоящей работы — получение слоистых кристаллов с регулируемыми свойствами различного состава, изучение параметров решетки и электрических свойств монокристаллов твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) и установление в них механизма токопрохождения в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по синтезу, росту монокристаллов твердых растворов системы  $\text{TlGaSe}_2$ – $\text{TlInS}_2$  с различными составами на основе  $\text{TlGaSe}_2$  ранее представлены в работах [15–18]. Твердые растворы системы  $\text{TlGaSe}_2$ – $\text{TlInS}_2$  на основе  $\text{TlInS}_2$  синтезировали аналогичным способом. При синтезе тройных соединений  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  использовали таллий марки Тl-000, индий In-000, галлий Ga-000, серу ОСЧ-15-3 и селен ОСЧ-16-4 с содержанием примеси не выше  $5 \times 10^{-4}$  мас.%. Тройные соединения  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  получали сплавлением стехиометрических навесок соответствующих элементов в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ампулах. Продуктами синтеза были компактные поликристаллические слитки на дне ампулы, из которых затем получали твердые растворы  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ). О завершении синтеза, образовании твердых растворов, их структуре судили по результатам рентгенографических исследований и дополнительно — по результатам термографических исследований.

Образцы твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) получали также сплавлением стехиометрических навесок соединений  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах. Ампулы с образцами ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) при периодическом перемешивании выдерживали 6–8 ч в электропечи при температуре на 25–30 К выше ликвидуса. Затем печь отключали, образцы охлаждали до 830 К и отжигали в течение 100 ч. Температуру плавления  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  и гомогенизирующего отжига образцов брали из  $T$ – $x$ -диаграммы системы  $\text{TlInS}_2$ – $\text{TlGaSe}_2$ . Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для получения однородной структуры  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  после отжига образцы охлаждали со скоростью 25 К/мин до комнатной температуры.

Индивидуальность и фазовый состав кристаллов контролировали методами ДТА и РФА. Рентгенограммы порошковых образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Из синтезированных твердых растворов замещения  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены слоистые монокристаллы.

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  измерены резонансным методом [19]. Интервал частот переменного электрического поля составлял  $5 \times 10^4$ – $3.5 \times 10^7$  Гц. Монокристаллические образцы  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов для образцов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства образцов измерены в направлении, перпендикулярном слоям монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ . Толщина изученных образцов составляла от 650–800 мкм, а площадь обкладок —  $6.5 \times 10^{-2}$ – $10^{-1}$  см<sup>2</sup>. Толщину кристаллических образцов определяли с помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Диэлектрические измерения проведены при комнатной температуре. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  пФ, а по добротности ( $Q = 1/\text{tg}\delta$ )  $\pm 1.0$ – $1.5$  деления шкалы. Наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для  $\epsilon$  и 7% для  $\text{tg}\delta$ . Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведена уточненная нами методами РФА и ДТА фазовая диаграмма системы  $\text{TlInS}_2$ – $\text{TlGaSe}_2$ . Результаты РФА порошковых образцов на основе  $\text{TlInS}_2$  показали, что при комнатной температуре стабильна моноклинная сингония (рис. 1б). Данные РФА образцов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  приведены в табл. 1. При определении параметров элементарной ячейки погрешности были порядка  $\pm 0.002$  Å для параметров  $a$ ,  $b$  и  $\pm 0.004$  Å для  $c$ .

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(f)$  монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ . Форму наблюдаемой частотной зависимости  $\epsilon'(f)$  для твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  в отличие от зависимости  $\epsilon'(f)$  для  $\text{TlInS}_2$  можно объяснить наличием у твердых растворов двух времен релаксации [20], тогда как  $\text{TlInS}_2$  характеризуется одним временем релаксации. Видно, что с ростом  $x$  значение  $\epsilon'$  для образцов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  увеличивается. На рис. 3 показана зависимость  $\epsilon'$  от состава изученных твердых растворов при частоте  $f = 5 \times 10^4$  Гц.

На рис. 4 приведены частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0, 0.1$  и  $0.2$ ). Величина  $\epsilon''$  твердых растворов (кривые 2 и 3) претерпевала существенную частотную дисперсию по сравне-

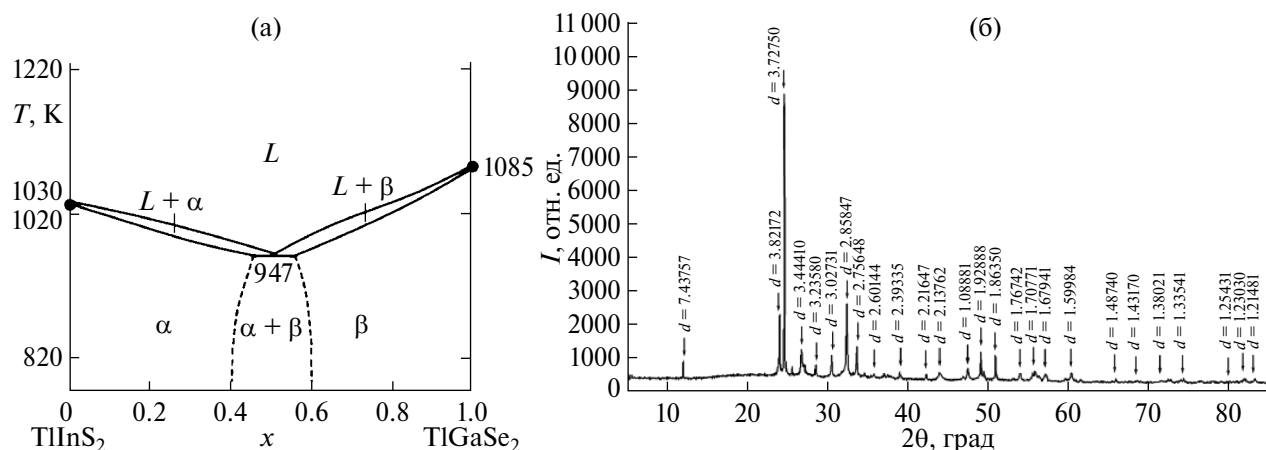


Рис. 1. Уточненная нами по данным ДТА и РФА фазовая диаграмма системы  $\text{TiGaSe}_2$ – $\text{TlInS}_2$  (а), рентгенограмма  $\text{TlInS}_2$  (б).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки полученных образцов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TiGaSe}_2)_x$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 1$ ) моноклинной сингонии с пр. гр.  $C_{2h}^6(C2/c)$  при  $T = 298$  К

| Состав                                          | Параметры элементарной ячейки |                 |                 |                      |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
|                                                 | $a, \text{\AA}$               | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\beta, \text{град}$ |
| $\text{TlInS}_2$                                | 10.942                        | 10.484          | 15.606          | 100.7                |
| $(\text{TlInS}_2)_{0.8}(\text{TiGaSe}_2)_{0.2}$ | 10.720                        | 10.738          | 15.493          | 100.7                |
| $(\text{TlInS}_2)_{0.6}(\text{TiGaSe}_2)_{0.4}$ | 10.866                        | 10.703          | 15.531          | 100.6                |
| $\text{TiGaSe}_2$                               | 10.722                        | 10.722          | 15.636          | 100.6                |

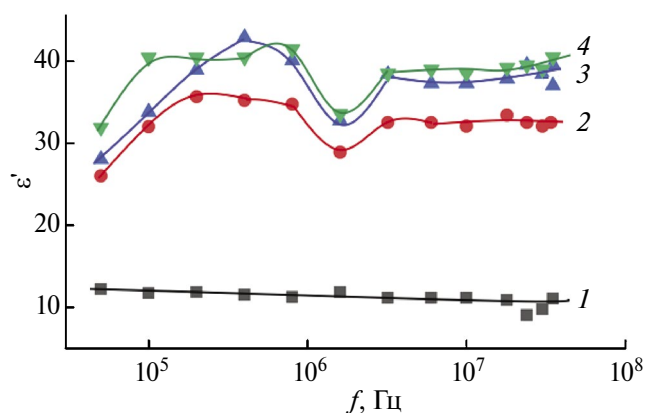


Рис. 2. Частотные зависимости действительной составляющей ( $\epsilon'$ ) комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TiGaSe}_2)_x$  при  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) ( $T = 300$  К).

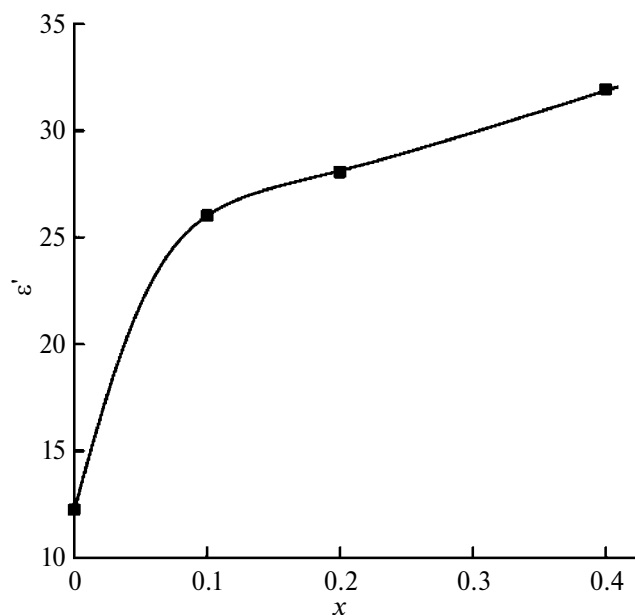


Рис. 3. Зависимость действительной составляющей ( $\epsilon'$ ) комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TiGaSe}_2)_x$  от их состава при частоте электрического поля  $f = 5 \times 10^4$  Гц.

нию с частотной зависимостью  $\epsilon''(f)$  монокристалла  $\text{TlInS}_2$  (кривая 1). Эта величина уменьшалась в 5.7 раз при  $x = 0.1$  и в 5.9 раз при  $x = 0.2$  по мере увеличения частоты от  $5 \times 10^4$  до  $3.5 \times 10^7$  Гц. При этом значения  $\epsilon''$  твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TiGaSe}_2)_x$  ( $x = 0.1$  и 0.2) не сильно отличались друг от друга, но более чем на порядок (в 12–13 раз) превышали значение  $\epsilon''$  монокристалла  $\text{TlInS}_2$  при  $f = 5 \times 10^4$  Гц. По мере увеличения частоты это отличие уменьшалось и при  $f = 3.5 \times 10^7$  Гц было примерно в 8 раз. Данные по частотной зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости для образца с  $x = 0.4$  не приведены на рис. 4 в силу того, что полученная зависимость  $\epsilon''(f)$  для  $x = 0.4$  почти сливалась с кривой 3 для образца с  $x = 0.2$ .

На рис. 5 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в мо-

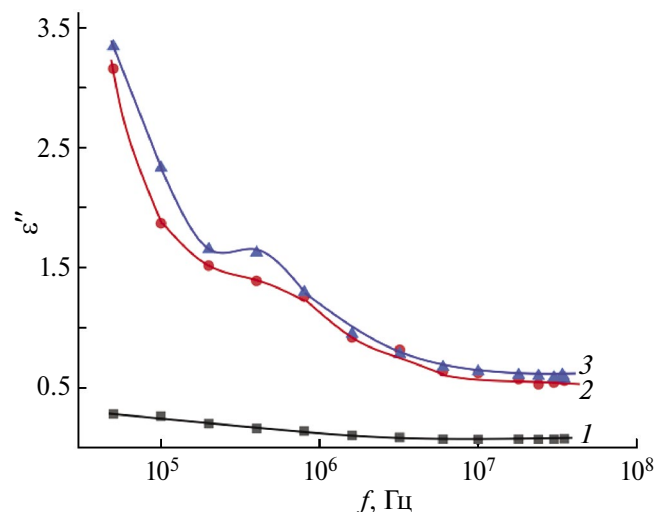


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой составляющей ( $\epsilon''$ ) комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  при  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3) ( $T = 300$  K).

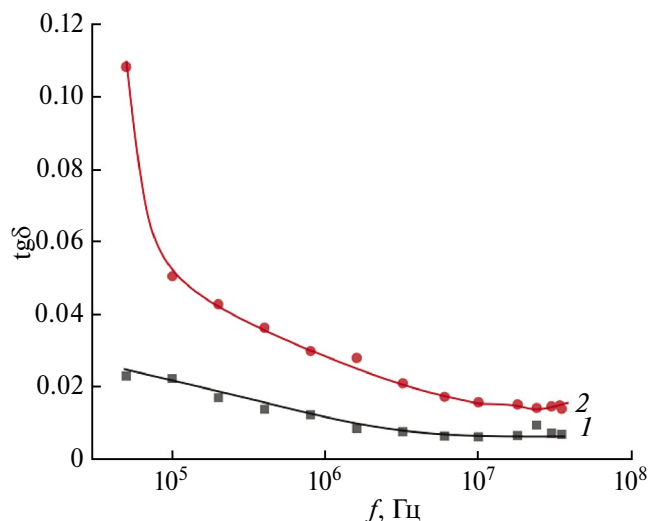


Рис. 5. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в монокристаллах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  от частоты при  $x = 0$  (1), 0.4 (2) ( $T = 300$  K).

нокристалле  $\text{TlInS}_2$  (кривая 1) и твердом растворе  $(\text{TlInS}_2)_{0.6}(\text{TlGaSe}_2)_{0.4}$  (кривая 2). Зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  для твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  с  $x = 0.1$  и  $0.2$  располагались между кривыми 1 и 2. Во всех случаях кривые  $\text{tg}\delta(f)$  носили спадающий характер с увеличением частоты, что сви-

детельствует о потерях сквозной проводимости [20] в кристаллах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ . С увеличением концентрации  $\text{TlGaSe}_2$  диэлектрические потери в кристаллах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  возрастали.

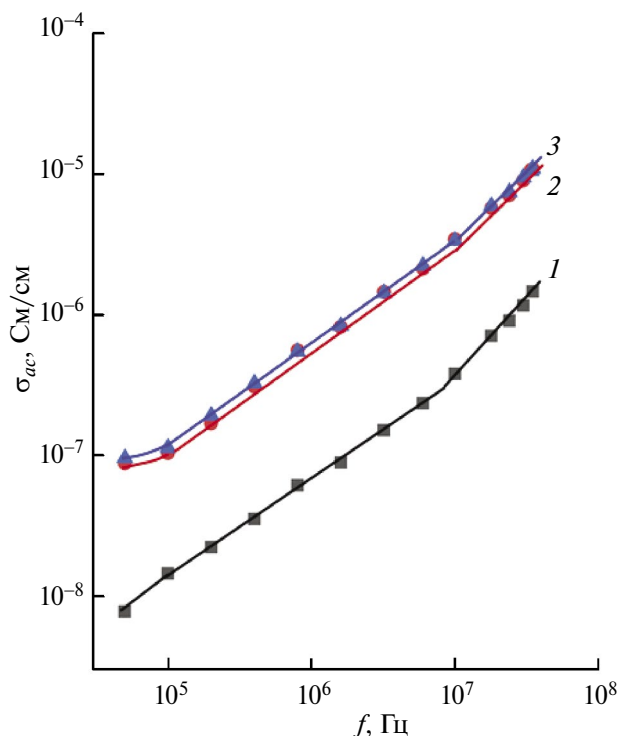


Рис. 6. Проводимость на переменном токе ( $\sigma_{ac}$ -проводимость) монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  при  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.4 (3) ( $T = 300$  K).

На рис. 6 приведены частотные зависимости проводимости на переменном токе ( $\sigma_{ac}$ -проводимость) монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ . Для монокристалла  $\text{TlInS}_2$  зависимость  $\sigma_{ac}(f)$  состояла из длинного участка  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  вплоть до частоты  $f = 10^7$  Гц, сменяющегося суперлинейной областью при дальнейшем увеличении частоты до  $f = 3.5 \times 10^7$  Гц. В твердых растворах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  проводимость вначале слабо зависела от частоты. Начиная с  $f = 10^5$  Гц и вплоть до  $10^7$  Гц зависимость  $\sigma_{ac}(f)$  описывалась закономерностью  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , переходящей затем в суперлинейный участок. Значения  $\sigma_{ac}$ -проводимости твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  мало отличались друг от друга, но почти на порядок превышали  $\sigma_{ac}$  монокристаллов  $\text{TlInS}_2$ .

Вид экспериментальной зависимости  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  для твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  свидетельствует о прыжковом переносе заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть состояния, локализованные как вблизи краев разрешенных зон, так и вблизи уровня Ферми [21]. В силу того, что в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  отражает прыжковый механизм переноса в окрестности уровня Ферми [18,22]:

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

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $N_F$  — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми,  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации,  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ,  $v_{ph}$  — фононная частота.

Согласно формуле (1),  $ac$ -проводимость зависит от частоты как  $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$ . Используемый нами диапазон частот соответствует условию  $f \ll v_{ph}$ . При этом условии величина  $\sigma_{ac}$  приблизительно пропорциональна  $f^{0.8}$ . С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми:  $N_F$  для монокристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  были близки и составляли  $N_F = 1.6 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ . Полученное значение  $N_F$  в  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  было больше, чем в  $\text{TlInS}_2$  ( $5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ ), а также на порядок превышало значение в твердых растворах  $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$  на основе  $\text{TlGaSe}_2$  [18]. При вычислениях  $N_F$  для радиуса локализации в кристаллах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  взято значение  $a = 14 \text{ \AA}$ , а  $v_{ph} = 10^{12} \text{ Гц}$  по аналогии с монокристаллом  $\text{TlInS}_2$  [5].

Теория прыжковой проводимости на переменном токе позволяет определить среднее расстояние прыжков ( $R$ ) носителей заряда между локализованными состояниями по следующей формуле [21]:

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

Полученные по формуле (2) значения  $R$  для кристаллов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  составляли  $R = 86 \text{ \AA}$ , что примерно в 6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах.

Из формулы

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

определено среднее время прыжков носителей заряда в кристаллах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ , которое составило  $\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$ .

Формула [21]

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

позволила оценить энергетический разброс локализованных в окрестности уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 47 \text{ мэВ}$ .

На рис. 7 показаны концентрационные зависимости  $ac$ -проводимости твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  различных составов как со стороны  $\text{TlInS}_2$ , так и со стороны  $\text{TlGaSe}_2$  при  $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$ . Видно, что все составы твердых растворов имеют мало различающиеся значения  $ac$ -проводимости. При этом в твердых растворах  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  на основе  $\text{TlInS}_2$  с увеличением  $x$   $ac$ -проводимость увеличивалась примерно на порядок. На рис. 7 данные по составам со стороны  $\text{TlGaSe}_2$  — это результаты нашей предыдущей работы [18]. В  $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$  на основе  $\text{TlGaSe}_2$  увеличение концентрации  $\text{TlInS}_2$  приводило к уменьшению на порядок значения  $\sigma_{ac}$ . Это связано с тем, что проводимость монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  примерно на два порядка ниже, чем проводимость  $\text{TlGaSe}_2$ , поэтому добавление  $\text{TlGaSe}_2$  в  $\text{TlInS}_2$  увеличивает проводимость полученных твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ . Соответственно, добавление  $\text{TlInS}_2$  в  $\text{TlGaSe}_2$  уменьшает проводимость.

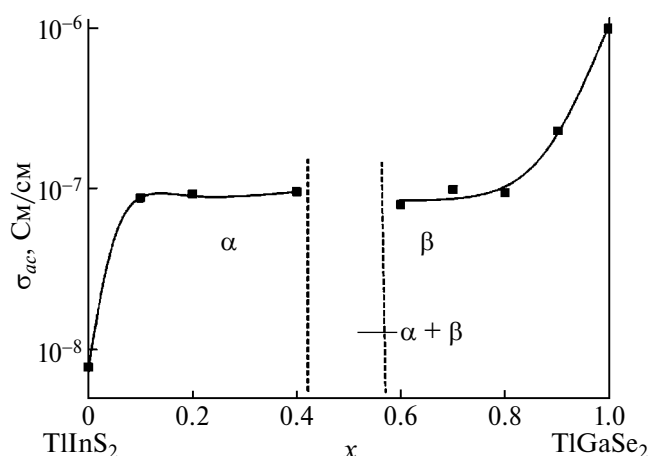


Рис. 7. Зависимость  $ac$ -проводимости твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  от состава при  $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и выращены полупроводниковые монокристаллы исходных тройных соединений и твердых растворов  $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0$ ) с пр. гр.  $C_{2h}(C2/c)$  при  $T = 298 \text{ К}$  и моноклинной структурой. Результаты измерений в диапазоне  $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7 \text{ Гц}$  частотных зависимостей действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и проводимости на переменном токе ( $\sigma_{ac}$ ) от состава кристаллов

$(\text{TiInS}_2)_{1-x}(\text{TiGaSe}_2)_x$  показывают, что они изменяются закономерно. В изученных кристаллах имеют место потери на электропроводность.

Установлен прыжковый механизм переноса заряда по локализованным в окрестности уровня Ферми состояниям в образцах  $(\text{TiInS}_2)_{1-x}(\text{TiInS}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ). Рассчитанная плотность локализованных состояний ( $N_F$ ) в твердых растворах на основе  $\text{TiInS}_2$  ( $N_F = 1.6 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ ) выше, чем в  $\text{TiInS}_2$  ( $N_F = 5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ ) и  $\text{TiGaSe}_2$  ( $N_F = 7.5 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ ). При этом средние значения времени ( $\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$ ) и расстояния ( $R = 86 \text{ Å}$ ) прыжков, а также энергетический разброс локализованных состояний в окрестности уровня Ферми  $\Delta E = 47 \text{ мэВ}$  в твердых растворах ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) по сравнению с  $\text{TiInS}_2$  почти не претерпевали изменений. С увеличением концентрации  $\text{TiGaSe}_2$  значения  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\sigma_{ac}$  в твердых растворах увеличиваются, также увеличивается частотная дисперсия этих диэлектрических параметров.

## 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\_a 2018).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плющ О. Б., Шелег А.У. Политипизм и фазовые переходы в кристаллах  $\text{TiInS}_2$  и  $\text{TiGaSe}_2$  // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 873-877. <https://doi.org/10.1134/1.171106>
2. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов  $\text{TiInS}_2$ ,  $\text{TiGaS}_2$  и  $\text{TiGaSe}_2$  // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 39-42.
3. Mustafaeva S.N. The Interlayer Energy Barrier in the Anisotropic  $\text{TiB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  Monocrystals // Fizika. 2005. V. 11. № 1-2. P. 36-37.
4. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Температурная зависимость степени анизотропии проводимости слоистых монокристаллов  $\text{TiB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{In, Ga}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S, Se}$ ) // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 8. С. 26-29.
5. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А. Влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства и ас-проводимость монокристалла  $\text{TiInS}_2$  // ФТТ. 2009. Т. 51. № 11. С. 2140-2143.
6. Korolik O.V., Kaabi S.A.D., Gulbinas K., Mazanik N.V., Drozdov N.A., Grivickas V. Band Edge Photoluminescence of Undoped and Doped  $\text{TiInS}_2$  Layered Crystals // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 507-512. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.065>
7. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N., Lukichev V.F. Modeling of Structural Properties and Transport Phenomena in Doped Multicomponent 2D Semiconductors // Rus. Microelectron. 2024. V. 53. No 6. P. 519-542. <https://doi.org/10.1134/S106373972460081X>
8. Borovyi M., Gololobov Y.P., Isaieva K., Isaiev M. The Effect of X-Ray Irradiation on Conductivity of C and 2C Polytype  $\text{TiInS}_2$  Ferroelectrics // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. P. 2000556. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000556>
9. Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Nuritdinov I., Umarov S.Kh. Study of the Influence of Electronic Radiation on the Surface, Structure and Raman Spectrum of a  $\text{TiInS}_2$  Single Crystal // Phys. B: Condens. Matter. 2021. V. 613. P. 412879. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412879>
10. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Асадов М.М., Мамедбейли И.А., Ахмедли К.М. Релаксационные электронные процессы в монокристаллах  $\text{TiGaSe}_2$  // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154-2158.
11. Мустафаева С.Н. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  при радиочастотах // Журн. радиоэлектроники. 2015. № 1. С. 1-11.
12. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А. Радиационные эффекты в монокристаллах  $\text{TiGaSe}_2$  // Прикладная физика. 2012. № 3. С. 19-23.
13. Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. Влияние  $\gamma$ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  при низких температурах // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1328-1331.
14. Li H., Wu X., Liu H., Zheng B., Zhang Q., Zhu X., Wei Z., Zhuang X., Zhou H., Tang W., Duan X., Pan A. Composition-Modulated Two-Dimensional Semiconductor Lateral Heterostructures via Layer-Selected Atomic Substitution // ACS Nano. 2017. V. 11. № 1. P. 961-967. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07580>
15. Рустамов П.Г., Абдуллаева С.Г., Алиев О.М., Годжаев М.М., Наджафов А.И., Сеидов Ф.М. Взаимодействие тройных таллиевых халькогенидов галлия и индия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 3. С. 479-481.
16. Гусейнов Г.Д., Абдинбеков С.С., Годжаев М.М., Агамалиев Д.Г. Параметры элементарной ячейки твердых растворов  $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiInS}_2)_x$  // Изв.

- АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 1. С. 144-145.
17. Курбанов М.М., Годжаев М.М., Мамедов С.Д., Маггеррамов А.Б., Мамедов Э.Г. Корреляция между тепловым расширением, изотермической сжимаемостью и фотопроводимостью в твердых растворах  $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiInS}_2)_x$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 884-886.
18. Мустафаева С.Н., Асадов С.М., Годжаев М.М., Маггеррамов А.Б. Комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость твердых растворов  $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiInS}_2)_x$  в переменных электрических полях // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1168-1174.
19. Мустафаева С.Н. Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74-79.
20. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. 6-е изд. СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2004. 368 с.
21. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
22. Pollak M. Frequency Dependence of Conductivity in Amorphous Solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519-542.  
<https://doi.org/10.1080/14786437108216402>