

03,12

***Ab initio* расчеты электронных свойств, частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и край оптического поглощения монокристаллов $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$**

© С.Н. Мустафаева¹, М.М. Асадов^{2,3}, С.С. Гусейнова¹, Н.З. Гасанов¹, В.Ф. Лукичев⁴

¹ Институт физики НАНА,
Баку, Азербайджан

² Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА,
Баку, Азербайджан

³ Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химия,
Баку, Азербайджан

⁴ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,
Москва, Россия

E-mail: solmust@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2022 г.

Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Представлены расчеты зонной структуры и плотности состояний для суперъячейки моноклинной сингонии TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ в рамках теории функционала плотности (DFT). Для корректного описания ширины запрещенной зоны (E_g) в DFT-расчетах учитывали кулоновское отталкивание, т.е. параметр Хаббарда (U). Показано, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости TlInS_2 расположены в центре (точка Γ) зоны Бриллюэна, что указывает к прямой энергии запрещенной зоны. Обсуждаются особенности распределения плотности электронных состояний в TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. Синтезированы и затем выращены методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллы TlInS_2 , легированного 0.1 mol.% оловом ($\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$).

Изучена частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и проводимости монокристалла TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ в области частот $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Hz. Показано, что в $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ имеют место релаксационные потери. Установлен прыжковый механизм переноса заряда на переменном токе в $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. В $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ оценены параметры локализованных состояний, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрация глубоких ловушек.

Полученные из спектров оптического поглощения значения E_g для прямых оптических переходов в кристаллах TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ показывают, что при введении 0.1 mol.% Sn, замещающего атомы индия, величина E_g уменьшается, например, при 150 K от 2.539 (TlInS_2) до 2.486 eV ($\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$). Из оптических измерений рассчитан средний температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $\partial E_g / \partial T = -7 \cdot 10^{-4}$ eV/K для $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. Уменьшение ширины запрещенной зоны у монокристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ по отношению к TlInS_2 составляет 16 meV при 300 K и 53 meV при 150 K.

Ключевые слова: суперъячейка, полупроводниковый TlInS_2 , легирование оловом, моноклинная сингония, теория функционала плотности, электронная структура, монокристаллы, диэлектрические свойства, оптическое поглощение, перенос заряда, параметры локализованных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52388.299

1. Введение

Талий(I) индий(III) дисульфид (TlInS_2) принадлежит к группе тройных халькогенидов $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ со слоистой структурой. Характерной особенностью кристаллов этой группы является наличие в них полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств [1]. Структура соединения TlInS_2 характеризуется образованием нескольких полиморфных модификаций [2], что сказывается на их физических свойствах [3–6]. Известны следующие стабильные полиморфные модификации соединения TlInS_2 — моноклинная [7,8], ромбическая [7], тетрагональная [9], гексагональная [10] и триклинная [11].

Соединение с моноклинной сингонией TlInS_2 , имеющее слоистую структуру, характеризуются анизотропией физических свойств и является перспективным в качестве функционального материала в различных полупроводниковых устройствах. Поскольку кристаллическая структура TlInS_2 является слоистой, и оно образует несколько полиморфных модификаций, то указанные особенности структуры значительно сказываются на физических свойствах TlInS_2 [7,8,12–15].

Кристалл TlInS_2 является полупроводником p -типа. Легирование полупроводников различными примесями позволяет управлять физическими свойствами материалов. В частности, легирование TlInS_2 элементами,

обладающими разным количеством валентных электронов, должно приводить к различающимся влияниям на физические свойства TlInS_2 . Например, в работе [16] исследованы спектры диэлектрической проницаемости и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) кристаллов TlInS_2 , легированных Fe в диапазоне температур 5–300 К. Показано значительное снижение диэлектрической проницаемости TlInS_2 , а также изменение формы его температурной зависимости в результате влияния легированных атомов железа. Установлено, что линии ЭПР обнаруживают заметное расщепление и наблюдается появление дополнительных резонансных линий при температурах ниже 200 К, что соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода.

Упругие и колебательные свойства кристаллов TlInS_2 и $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в работе [17] были рассчитаны с использованием метода DFT/PBE с добавлением дисперсионной коррекции. Рассчитаны упругие константы, объемный модуль, модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона. Рассчитаны также кривые дисперсии энергии фононов и парциальные плотности фононных состояний для TlInS_2 и $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Показано, что легирование сильно влияет на свойства кристаллов. Так, например, модуль Юнга, рассчитанный для кристалла TlInS_2 , равен 39.84 GPa, тогда как для кристалла $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ это значение почти в три раза меньше и равно 14.95 GPa.

Цель настоящей работы — исследование электронной структуры, диэлектрических и оптических свойств кристалла TlInS_2 , содержащего примесь замещения олова. Изучено влияние олова (0.1 mol.% Sn), как донорной примеси замещения, на комплексные диэлектрические и оптические характеристики выращенных монокристаллов TlInS_2 в моноклинной сингонии, и установление механизма переноса заряда в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

Примесь олова, обладающая 4 валентными электронами и близким к индию ионным радиусом, при встраивании в кристаллическую решетку TlInS_2 , замещая атомы индия, должна приводить к образованию донорного уровня вблизи зоны проводимости, что позволит, в частности, варьировать ширину запрещенной зоны.

2. Методика расчета и эксперимента

2.1. Модель и детали расчета

Для слоистого полупроводника с моноклинной сингонией TlInS_2 выполнены расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний. Использовали пакет программы ATK на основе теории функционала плотности (DFT) [9]. Рассматривались электронные конфигурации: Tl — $5d^{10}6s^26p^1$, In — $4d^{10}5s^25p^1$, S — $3s^23p^4$, Sn — $4d^{10}5s^25p^2$. Электроны остова описывались с помощью ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля. Использовали суперъячейки TlInS_2 , содержащие соответственно 32 атомов, а также примеси атомов Sn.

Обменно-корреляционный функционал использовался в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенного градиента (GGA) с параметризацией PBE [18–21].

Геометрия элементарной ячейки TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ предварительно была оптимизирована. При структурной оптимизации изменялись — позиции ионов, форма и объем ячейки. Энергия отсечки плоской волны в расчетах самосогласованного поля выбиралась такой, чтобы сходимость по полной (свободной) энергии элементарной ячейки была не хуже $5 \cdot 10^{-6}$ eV/atom и равнялась 300 eV. (Порог сходимости для межатомных сил составлял 10^{-4} eV/Å.) Выборка сетки k -точек Монкхорста–Пака была установлена на уровне $4 \times 4 \times 2$ точки для зоны Бриллюэна. Ширину запрещенной зоны (E_g) кристаллов на основе TlInS_2 корректировали с учетом параметра кулоновского отталкивания Хаббарда $\text{DFT} + U$ [20,21].

2.2. Приготовление образцов

Синтез TlInS_2 . В качестве исходных компонентов для синтеза соединения TlInS_2 использовали особо чистые химические элементы Tl (Тл 00), In (Ин 00), S (осч 16–5) и Sn (99.99%). TlInS_2 и образцы на его основе $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.}\% \text{ Sn})$ синтезировали однократным методом [20,22]. Взятые в стехиометрических соотношениях химические элементы сплавляли в вакуумированных до 10^{-3} Pa кварцевых ампулах, которые размещали в электропечь. Ампулы на начальном этапе нагревали до 720 К со скоростью 20–30 К/ч, при которой выдерживали 24 ч. Затем нагревание ампул проводили до 1100 К и выдерживали 5 ч. Далее образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10–20 К/ч. Гомогенизацию синтезированных образцов производили в вакууме 10^{-3} Pa при 670 К в течение 120 ч. После отжига ампулы со сплавами закаляли в холодной воде. Завершенность синтеза поликристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методами дифференциально-термического (ДТА), и рентгенофазового (РФА) анализов. ДТА проводили на установке STA 449 F3 Jupiter. РФА порошковых образцов $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ проводили на дифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме $0.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при 40 kV и 40 mA.

Выращивание монокристаллов. Из предварительно синтезированных поликристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.}\% \text{ Sn})$ методом Бриджмена–Стокбаргера [20,22] выращивали монокристаллы. Поликристаллический образец массой 10 g загружали в кварцевую ростовую ампулу длиной 30 mm и диаметром 9 mm (контейнер) с дном в виде конуса, которую вакуумировали и запаивали. Затем ампулу с образцом помещали в трубчатую вертикальную двухзонную ростовую электрическую печь установки для выращивания. Температуру каждой из двух зон печи регулировали отдельно друг от друга. Точность поддержания температуры в двухзонной печи составляла ± 0.5 К. Температурный градиент на фронте

кристаллизации составил 20 К/см. Максимальная температура горячей зоны составляла 1050 К. Скорость роста кристалла была 0.1 mm/h. Образец в контейнере, помещенном в горячую зону ростовой печи, расплавлялся и выдерживался в течение 1–2 h. Затем ампулу с расплавом перемещали из горячей зоны в зону роста со скоростью 10 mm/day и выращивали монокристаллы. Затем обе зоны печи одновременно охлаждали со скоростью 20–30 К/h до 700 К и в течение 100 h проводили отжиг монокристаллов. Далее отожженные монокристаллы охлаждали до комнатной температуры. Таким образом, получили однородные темно-оранжевые монокристаллы TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.}\% \text{ Sn})$.

2.3. Методика измерения свойств

Диэлектрические коэффициенты монокристаллических образцов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.}\% \text{ Sn})$ измеряли резонансным методом [20]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \cdot 10^4$ – $3.5 \cdot 10^7$ Hz.

Монокристаллические образцы из $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ для электрических измерений изготавливали в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использовали серебряную пасту. Толщина монокристаллических образцов $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ составляла 0.03–0.07 см. Диэлектрические свойства измерены в направлении, перпендикулярном слоям кристаллов. Все диэлектрические измерения проводили при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ' и 7% для $\text{tg } \delta$.

Вблизи фундаментального края коэффициент поглощения (α) определяется дисперсией зон и пропорционален плотности состояний. Кроме того, исследование спектрального распределения коэффициента поглощения позволило определить ширину запрещенной зоны (E_g) $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения рассчитан коэффициент поглощения.

Образцы для изучения спектров оптического поглощения скальвались от монокристаллического слитка $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.}\% \text{ Sn})$ и имели форму тонких пластинок толщиной от 20 до 90 мкм. Свет направлялся на образцы $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ параллельно кристаллографической c -оси кристалла. Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи лабораторной установки на основе монохроматора МДР-23 и азотного криостата. В качестве приемника излучения служил ФЭУ-100.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты расчетов из первых принципов

В *ab initio* расчетах энергетического состояния твердых тел приходится решать квантово-механические уравнения для многих частиц ($\sim 10^{23}$ см³ электронов и

ионов, что характерно для твердых тел), взаимодействующих друг с другом. Эта задача для многочастичного кристалла, обладающего большим числом степеней свободы, упрощается решением уравнения Шредингера в рамках формализма теории функционала плотности [23]. Многоэлектронная волновая функция, которая зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственным координатам на каждый из N электронов, заменяется скалярной электронной плотностью основного состояния $\rho(\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}))$. В таком случае электронная плотность является функцией трех пространственных координат.

Для описания систем, включающих, например, тяжелые металлы и магнитные кристаллы, в качестве переменной кроме величины $\rho(\mathbf{r})$ учитывают также и вектор плотности намагничивания $m(\mathbf{r})$. Т.е. в таких системах для корректности расчетов нужно учесть вклад спин-разрешенной (спиновая) электронной плотности $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, где индексы спина α и β принимают два значения: спин-вверх и спин-вниз ($\alpha^\uparrow, \beta^\downarrow$). Связь между параметрами $\rho(\mathbf{r})$, $\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ и вектором $m(\mathbf{r})$ определяется выражениями

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r})\phi_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$m(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} \sigma^{\alpha\beta} \rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\rho(\mathbf{r}) \delta_{ij}^{\alpha\beta} + m_x(\mathbf{r}) \sigma_x^{\alpha\beta} + m_y(\mathbf{r}) \sigma_y^{\alpha\beta} + m_z(\mathbf{r}) \sigma_z^{\alpha\beta} \right). \quad (3)$$

Здесь элементы матрицы 2×2 представлены индексами α и β , где δ_{ij} — символ Кронекера; $\sigma = \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ является вектором, состоящим из матриц

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Плотность основного состояния $\rho(\mathbf{r})$ определяет взаимодействующие друг с другом электроны во внешнем потенциале $v_{ext}(\mathbf{r})$ ядер рассматриваемой системы. Т.е. вместо системы с большим числом электронов во внешнем потенциале ядер в DFT можно рассмотреть электронную плотность в некотором потенциале, что упрощает задачу расчета.

Для потенциала $v_{ext}(\mathbf{r})$ принимается, что существует универсальный функционал $F[\rho]$ электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Причем потенциалу $v_{ext}(\mathbf{r})$ соответствует минимум функционала полной энергии $E_e[\rho]$. Основное состояние электронной системы для газа взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $v_{ext}(\mathbf{r})$ при равновесном значении $n(\mathbf{r})$ задается энергетическим потенциалом

$$E_e[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Таблица 1. Параметры решетки кристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией (пр.гр. $C2/c$), полученные с использованием обменнокорреляционных функций

Параметры решетки	DFT расчет				Эксперимент	
	LDA	GGA-PBE	SGGA-PBE	DFT(D) + U [24]	[7]	[11]
$a, \text{Å}$	10.9019	11.1468	10.952	7.783385	10.942	10.90
$b, \text{Å}$	10.9452	11.1594	10.957	7.783385	10.484	10.94
$c, \text{Å}$	15.1811	15.3783	15.177	15.267074	15.606	15.18
β°	96.883	96.883	96.883	96.882950	100.70	100.21
γ°				90.035269		

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны монокристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$

Состав	DFT расчет			Эксперимент		
	E_g, eV					
	SLDA	SGGA-PBE	DFT(D) + U [24]	150 K	300 K	295 K [25]
TlInS_2	1.2	2.49	2.296	2.539	2.399	2.403
$\text{TlInS}_2(\text{Sn})$	1.1	2.17		2.486	2.383	
$\text{TlInS}_2(\text{Ag})$						2.399

Универсальный функционал представляется в виде

$$F[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (6)$$

где $T_0[\rho]$ — кинетическая энергия движения невзаимодействующих электронов, $E_H[\rho]$ — потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом или энергия Хартри, которая характеризует статическое кулоновское взаимодействие электронной плотности, $E_{XC}[\rho]$ — энергия обменно-корреляционного взаимодействия электронов.

Из вышеуказанных уравнений для энергетического потенциала имеем

$$E_0 = E_e[\rho] = T_0[\rho] + \int v_{ext}(r)\rho(\mathbf{r})dr + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (7a)$$

или

$$E_0 = E_e[\rho] = E_{kin}[\rho] + E_{ion}[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (7b)$$

Обменно-корреляционный функционал суперъчейки рассчитывали в приближении локальной плотности для однородного электронного газа (LSDA) и приближении обобщенного градиента (SGGA) с учетом спина электрона. Т.е. аппроксимировали $E_{XC}^{SLDA}[n_\uparrow, n_\downarrow]$, где электрон-электронные взаимодействия учтены упрощенно и $E_{XC}^{SGGA}[n_\uparrow, n_\downarrow]$, где учитывали спиновую поляризацию.

Суперъчейку неупорядоченной решетки на основе $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ с моноклинной сингонией сформировывали путем создания периодической структуры большого размера. В такой ячейке атомы различного сорта занимают

определенное положение в решетке, а необходимая концентрация легирующего элемента в кристалле достигается путем увеличения размера суперъчейки. В зависимости от атомных конфигураций можно получить различные значения полной энергии решетки.

Суперъчейку $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ смоделировали как четырехкомпонентный кристалл со стехиометрической концентрацией атомов со спином вверх и спином вниз для каждого химически неэквивалентного компонента структуры. Эффекты обмена и корреляции учитывали в рамках приближения SGGA. Вычисления собственных значений выполнены для базисного набора, включающего в себя валентные s , p и d -орбитали с помощью приближения низкоэнергетического (мягкого) ядра, где состояния ядра пересчитываются после каждой итерации.

В процессе легирования полупроводников физические свойства зависят, в частности, от того, какое положение занимает легирующая добавка в объеме кристаллической структуры полупроводника. В слоистом кристалле TlInS_2 возможно частичное замещение индия оловом. Это связано со структурными особенностями TlInS_2 ($\text{Tl}^+\text{In}^{3+}\text{S}_2^{2-}$), где каждый катион In^{3+} образует четыре ковалентные связи с четырьмя ближайшими анионами S_2^{2-} , и тем, что ионный радиус легирующего Sn^{4+} (0.69 Å) ближе к ионному радиусу In^{3+} (0.80 Å), чем к ионному радиусу Tl^{1+} (1.50 Å).

Результаты расчета параметров решетки и ширины запрещенной зоны кристаллов TlInS_2 , $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ приведены в табл. 1 и 2. Параметры решетки в вычисленных аппроксимацией GGA больше, чем параметры, найденные экспериментом, но они близки друг к другу. Учет спин-орбитального взаимодействия в обменно-корреляционную энергию, включающую в себе градиент плот-

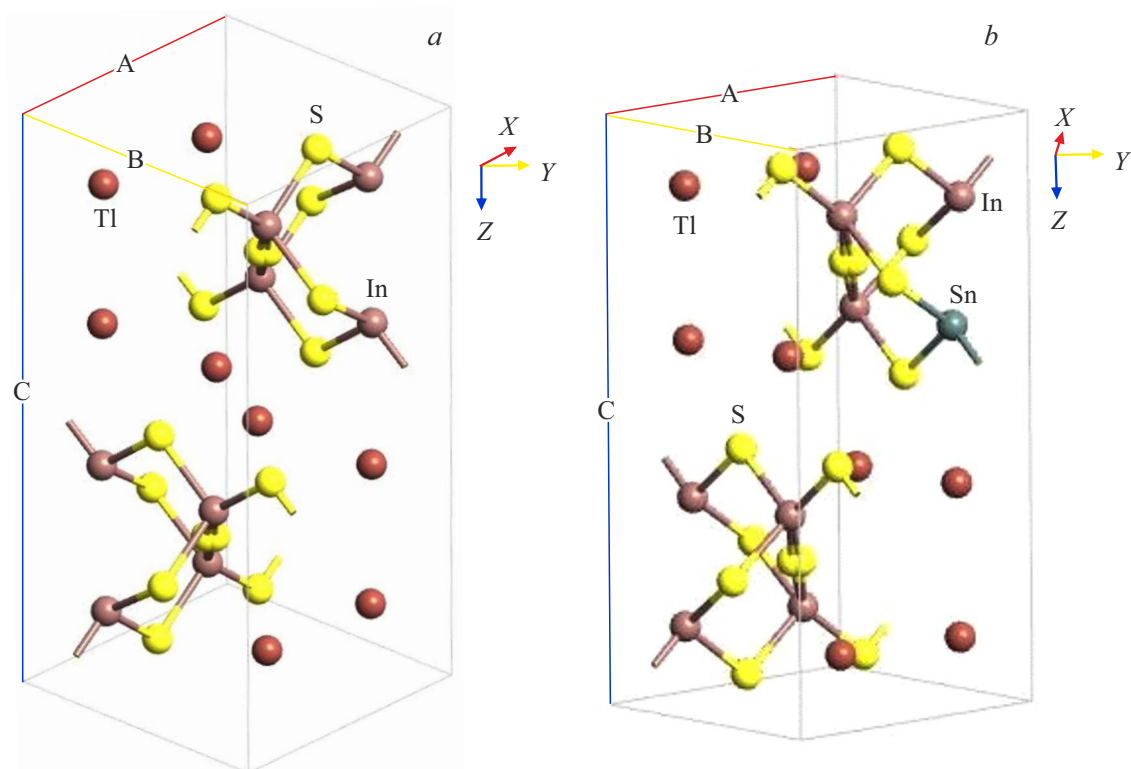


Рис. 1. *a* — примитивная ячейка кристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c$); *b* — примитивная ячейка кристалла $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ с моноклинной сингонией.

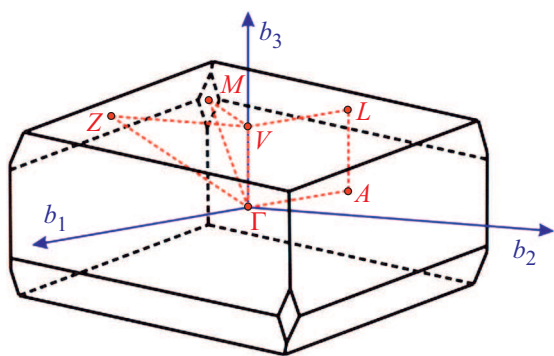


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна кристаллической решетки базоцентрированной моноклинной сингонии.

ности (SGGA), позволил корректно описать свойства кристаллов $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ (табл. 1 и 2).

3.1.1. Параметры кристаллической решетки

Оптимизация геометрии структуры кристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией показала, что данные расчета хорошо согласуются с экспериментальными значениями [7,11] (табл. 1). DFT-расчеты для примитивной ячейки полиморфной модификации TlInS_2 с базоцентрированной моноклинной сингонией относятся к про-

странственной группе симметрии $C2/c$ (C_{2h}^6) и имеет четыре формульные единицы на примитивную ячейку, содержащую 32 атома. Замещение в структуре TlInS_2 индия атомом олова существенно не изменяет параметры кристаллической решетки (рис. 1, *a, b*).

3.1.2. Зонная структура

DFT-расчеты показывают, что в ячейке TlInS_2 минимум валентной зоны (VBM) и максимум зоны проводи-

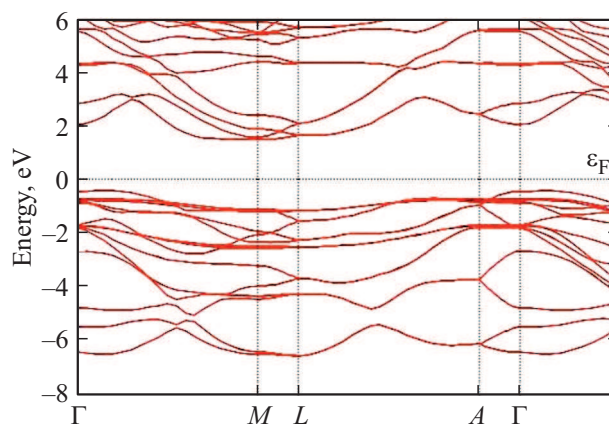


Рис. 3. Электронная зонная структура кристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией рассчитанная методом SGGA + U .

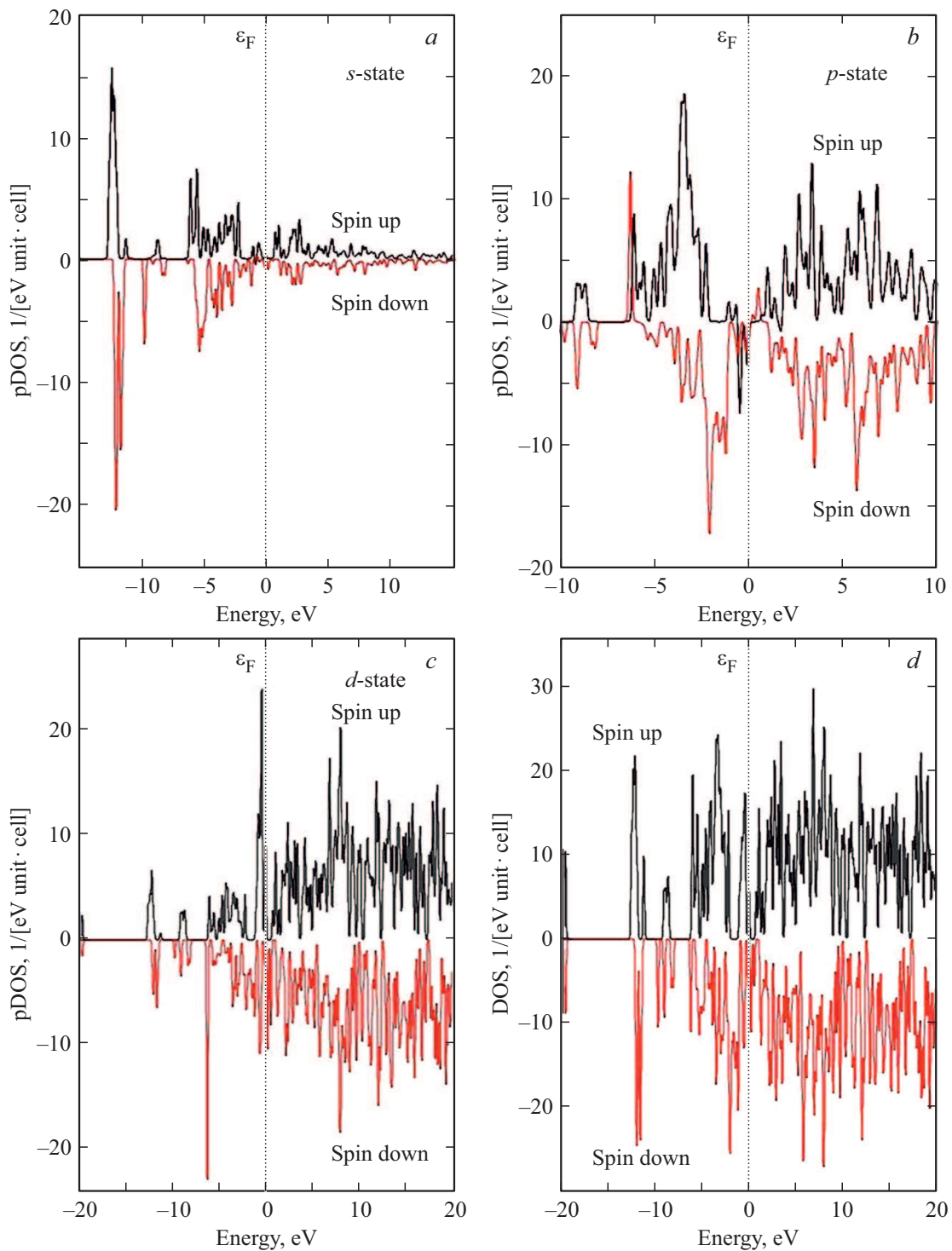


Рис. 4. DFT + U рассчитанные парциальные плотности состояний (pDOS) и общая плотность состояний (DOS) кристалла TIInS₂ со спином вверх и вниз. *a* — *s*-состояние, *b* — *p*-состояние, *c* — *d*-состояние, *d* — общая плотность состояний (DOS).

мости (CBM) расположены в точке Γ зоны Бриллюэна (рис. 2), что приводит к прямой энергетической запрещенной зоне (E_g). Расчетная зонная структура TIInS₂ показана на рис. 3.

При замещении атома In атомом Sn происходит уменьшение энергетической щели в TIInS₂(Sn), что

приводит к смещению зоны проводимости в сторону энергии (уровень) Ферми (E_F). Уменьшение области значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном кристалле TIInS₂, т.е. ширины запрещенной зоны связано с ослаблением химических связей в TIInS₂(Sn). Это происходит за счет связы-

вающее-разрыхляющее расщепление электронов атомов компонентов $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. Используя приближения спин-поляризованного обобщенного градиента (SGGA) и с учетом спин-орбитального взаимодействия нами рассчитаны зонные параметры $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны TlInS_2 [24] и $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ меньше, чем экспериментальные [25] (табл. 2).

Модель Хаббарда, как известно [20] позволяет описать взаимодействие частиц в решетке

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- + \frac{1}{2} I \sum_{\sigma,i} U_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} - I \sum_{\sigma,i} v_{ii} n_{i\sigma}, \quad (8)$$

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 σ на узле i ; $c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- = n_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц со спином σ на узле i ; U_i — энергия кулоновского отталкивания двух электронов, находящихся на i -ом узле; интеграл $I = \langle ii | 1/r | ii \rangle$; $v_{ii} = \frac{1}{2} n$.

В расчетах ширины запрещенной зоны учитывали эффекты электрон-электронных корреляций между атомами. В частности, для усиления вклада p -состояний атомов серы в плотность состояний $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ использовали параметр Хаббарда (U). А точнее кулоновское отталкивание в расчетах брали с энергией $U = 5 \text{ eV}$. С учетом этого полученные значения ширины запрещенной зоны кристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ оказываются близкими к значениям E_g , определенным нами из спектров оптического поглощения. Например, получена ширина запрещенной зоны $E_g = 2.49 \text{ eV}$ (для TlInS_2), которая близка к нашим экспериментальным данным ($E_g = 2.539 \text{ eV}$ при 150 K) (табл. 2).

Уменьшение ширины запрещенной зоны легированного $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ можно связать с компенсацией существовавших активных центров энергетическими уровнями ионов олова. Легирование оловом монокристалла TlInS_2 вызывает возникновение собственных дефектов и стимулирует миграцию дефектов в кристалле.

3.1.3. Плотности электронных состояний.

Результаты расчетов парциальной плотности состояний (pDOS) для кристаллов TlInS_2 приведены на рис. 4, $a-c$. Из анализа парциальных плотностей состояний (pDOS) для TlInS_2 следует, что в максимуме валентной зоны VBM преобладают p -состояния атомов S ($3p^4$) и Tl ($6p^1$). Тогда как в минимуме зоны проводимости CBM преобладают s - и p -состояния атомов In ($5s^2$), S ($3p^4$) и малые вклады p -состояний атомов Tl ($6p^1$) и In ($5p^1$). $6p^1$ -состояния атомов Tl гибридизуются с $6s^2$ -состоянием Tl ниже энергии Ферми (E_F). В то же время s - и p -состояния Tl гибридизуются с p -состоянием атомов In ($5p^1$) ниже и выше E_F .

В случае кристалла $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ спектры pDOS указывают также на малые вклады s - и p -состояния атомов Sn ($5s^2$) и ($5p^2$) в плотность состояний.

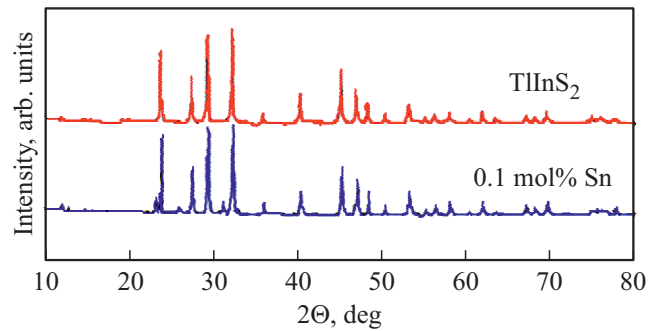


Рис. 5. Рентгенограммы порошков монокристаллических образцов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$, гомогенизированных при $T = 670 \text{ K}$.

3.2. Экспериментальные результаты

Кристаллическая структура поликристаллов и выращенных монокристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$, определенная рентгеновским методом порошка, имела моноклинную сингонию с пространственной группой $C2/c$ (рис. 5). Вычисленные параметры решетки $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$ (табл. 1) согласуются с параметрами для чистого TlInS_2 .

Монокристалл $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ легко скалывался по базисной плоскости кристалла. Введенное в TlInS_2 0.1 mol.% олово слабо влияло на изменение параметров кристаллической решетки TlInS_2 .

3.2.1. Диэлектрические свойства

Рассмотрим результаты изучения диэлектрических свойств и электропроводности выращенного монокристалла $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$ с моноклинной сингонией, измеренных на переменном токе. На рис. 6, a приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') монокристаллических образцов $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$. Видно, что во всем изученном диапазоне частот зависимость $\epsilon'(f)$ для $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ (кривая 2) характеризовалась более ощутимой дисперсией по сравнению с TlInS_2 (кривая 1). Легирование оловом кристалла TlInS_2 приводило к заметному увеличению ϵ' (в 3–4 раза). Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'') образца $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ еще значительно увеличивалась по сравнению с ϵ'' для TlInS_2 (в 11–12 раз) (рис. 6, b). При этом легирование TlInS_2 оловом приводило к существенному модифицированию кривой $\epsilon''(f)$. Если в TlInS_2 во всем изученном интервале частот имел место монотонный спад ϵ'' , то кривая $\epsilon''(f)$ для $\text{TlInS}_2\langle\text{Sn}\rangle$ характеризовалась наличием двух максимумов при $f = 10^5$ и 10^7 Hz . Частотная зависимость диэлектрических потерь TlInS_2 определяется не только структурой материала, но и наличием и составом примесей в нем. В аналогичных материалах диэлектрические потери высоки в области

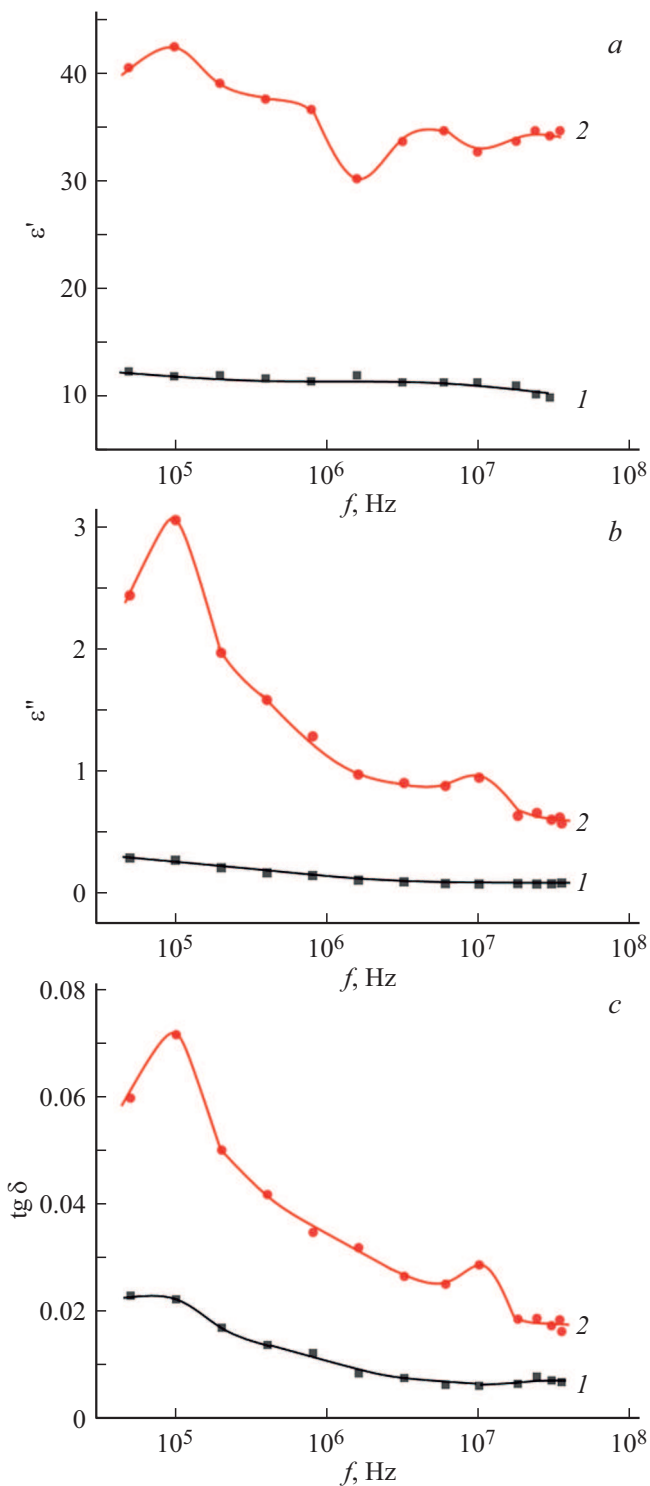


Рис. 6. *a* — частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллических образцов TlInS_2 (кривая 1) и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ (кривая 2); *b* — частотная дисперсия мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллических образцов TlInS_2 (кривая 1) и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ (кривая 2); *c* — зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты переменного электрического поля монокристаллических образцов TlInS_2 (кривая 1) и $\text{TlInS}_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ (кривая 2).

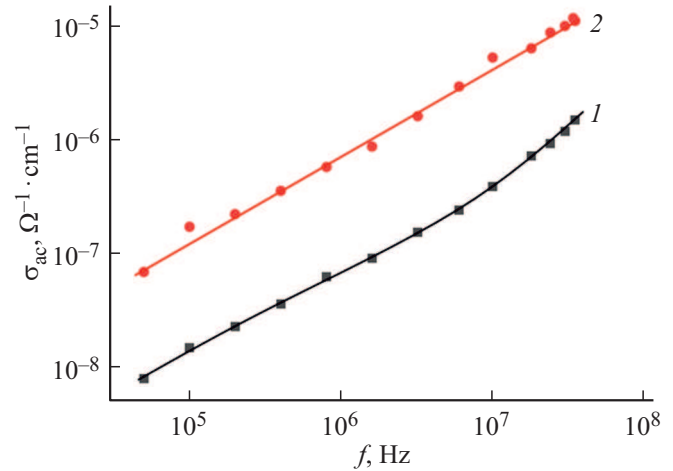


Рис. 7. Частотно-зависимая ас-проводимость монокристаллических образцов TlInS_2 до (кривая 1) и после (кривая 2) легирования 0.1 mol.% Sn.

мегагерцовых частот, что можно связать с установлением доменной поляризации.

Экспериментально полученная частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) в образце TlInS_2 во всей изученной области частот имела спадающий характер (рис. 6, *c*, кривая 1). Такой вид частотной зависимости $\text{tg } \delta$ в материалах соответствует механизму потерь на электропроводность. В образце $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ имели место релаксационные потери, о чем свидетельствовали наблюдаемые при $f = 10^5$ и 10^7 Hz максимумы (рис. 6, *c*, кривая 2).

3.2.2. Проводимость на переменном токе (σ_{ac})

На рис. 7 приведены зависимости σ_{ac} для TlInS_2 (кривая 1) и $\text{TlInS}_2(\text{Sn})$ (кривая 2). Установлено, что после введения легирующего олова в кристаллическую решетку монокристалла TlInS_2 с моноклинной сингонией проводимость образцов увеличивалась примерно на один порядок. Для „чистого“ монокристалла TlInS_2 (кривая 1) в частотной области $5 \cdot 10^4 - 10^7$ Hz имел место участок, подчиняющийся закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при $f > 10^7$ Hz наблюдалась суперлинейная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{1.2}$. В легированных оловом монокристаллах TlInS_2 во всей изученной области частот имела место закономерность $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$.

Зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в материалах характерна для механизма прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [26]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k_B T N_F^2 a_l^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (9)$$

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

Таблица 3. Вычисленные параметры локализованных состояний в монокристаллах TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$ с моноклинной сингонией при 300 К

Состав	$N_F, \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	τ, s	$R, \text{\AA}$	$\Delta E, \text{eV}$	N_t, cm^{-3}
TlInS_2	$5.2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-7}$	86	0.14	$7.3 \cdot 10^{17}$
$\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$	$1.7 \cdot 10^{19}$	$5.9 \cdot 10^{-8}$	77	0.06	10^{18}

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

Согласно формуле (9) ас-проводимость зависит от частоты как $f[\ln(\nu_{\text{ph}}/f)]^4$, т.е. при $f \ll \nu_{\text{ph}}$ величина α_{ac} пропорциональна $f^{0.8}$.

По экспериментально найденным значениям $\alpha_{\text{ac}}(f)$ образца $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$, используя формулу (9), вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные из электрических измерений на переменном токе при 300 К значения N_F для чистого и легированного оловом монокристаллов TlInS_2 приведены в табл. 3.

При вычислениях N_F значение σ_{ph} взято равным 10^{12} Hz , а за радиус локализации взято наше экспериментальное значение $a_l = 14 \text{ \AA}$ [1].

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

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{\nu_{\text{ph}}}{f}\right). \quad (10)$$

Вычисленные по формуле (10) значения R для кристаллов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ также приведены в табл. 3. Эти значения R в 5.5–6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в TlInS_2 . Используя значения R по формуле

$$\tau^{-1} = \nu_{\text{ph}} \exp(-2\alpha R) \quad (11)$$

определили среднее время прыжков в изученных кристаллах (3-й столбец табл. 3).

По формуле [26]:

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 \cdot N_F \quad (12)$$

в монокристаллах TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ оценили энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (ΔE). Эти значения приведены в пятом столбце таблицы.

По формуле

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (13)$$

определили концентрацию глубоких ловушек (N_t), ответственных за ас-проводимость в монокристаллах TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ (последний столбец табл. 3).

Как видно из табл. 3 с добавлением олова в TlInS_2 с моноклинной сингонией плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний увеличивается, а время и расстояние прыжков уменьшаются по сравнению с

TlInS_2 . Это происходит, по-видимому, за счет сужения энергетической полосы локализованных состояний (ΔE) в TlInS_2 примерно в два раза. При этом концентрация носителей заряда на глубоких уровнях в $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ увеличивалась незначительно по сравнению с N_t в TlInS_2 . Таким образом, установлено, что введение олова в кристаллическую решетку TlInS_2 модифицирует частотные зависимости ее диэлектрических коэффициентов и параметры локализованных в запрещенной зоне состояний.

3.2.3. Край оптического поглощения

В диапазоне температур 150–300 К исследовали край оптического поглощения монокристаллических образцов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$. Для вычисления коэффициента оптического поглощения (α) в интервале от 1 до 10^5 cm^{-1} использовались данные измерений интенсивности светового пучка, прошедшего через образцы различных толщин. При этом для охвата всего интервала длин волн его разбивали на три участка и учитывали результаты измерения пропускания трех пар образцов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle 0.1 \text{ mol.\% Sn} \rangle$ соответствующих толщин. Для каждого участка длин волн коэффициент поглощения вычислялся по формуле

$$\alpha = 1/(d_2 - d_1) \cdot \ln(I_1/I_2), \quad (14)$$

где d_1 и d_2 — толщины монокристаллических образцов, I_1 и I_2 — интенсивности прошедшего через монокристаллические образцы света. Величина αd была больше единицы для каждого образца и соответствующего участка. Поэтому интерференция световых пучков, проходящего и отраженного от задней поверхности монокристаллических образцов, была несущественной.

Тройное соединение TlInS_2 с моноклинной сингонией является полупроводником с прямым межзонным переходом. Ширину запрещенной зоны E_g определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ до пересечения с осью абсцисс. Полученные спектры пропускания позволили определить температурную зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ в интервале температур от 150 до 300 К.

На рис. 8 представлена зависимость $E_g(T)$ для монокристаллических образцов TlInS_2 и $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$. Установлено, что с уменьшением температуры край поглощения образцов сдвигается в сторону высоких энергий. Рассчитан средний температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $\partial E_g/\partial T$ для $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ в интервале температур 150–300 К. Величина $\partial E_g/\partial T$ имеет отрицательный знак, как для TlInS_2 , так и для $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ ($-9.5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ для TlInS_2 и $-7 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ для $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$). Ширина запрещенной зоны монокристалла $\text{TlInS}_2\langle \text{Sn} \rangle$ по сравнению с E_g чистого TlInS_2 уменьшается и составляет 16 meV при 300 К и 53 meV при 150 К. Т.е. легирование монокристаллов TlInS_2 оловом в количестве 0.1 mol.% заметно уменьшает ширину

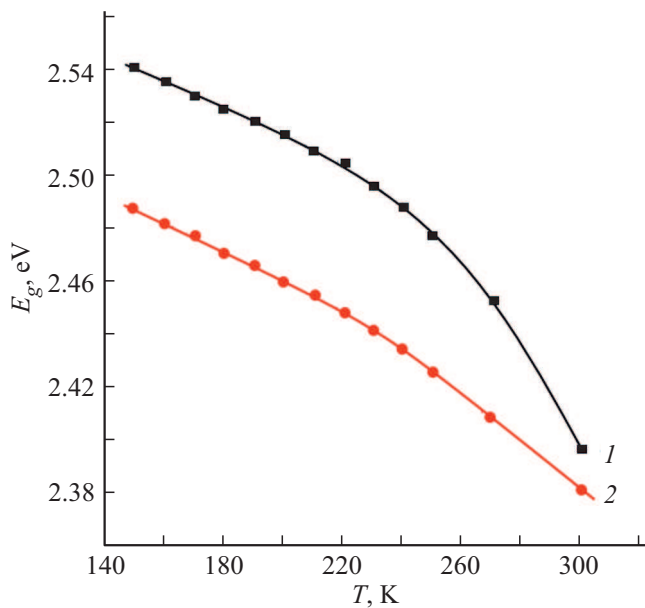


Рис. 8. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллических образцов $TlInS_2$ (кривая 1) и $TlInS_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ (кривая 2).

запрещенной зоны $TlInS_2(Sn)$. Причиной уменьшения E_g , в частности, может быть увеличение концентрации дефектов при увеличении концентрации легирующей примеси олова.

Обсуждаются особенности распределения плотности электронных состояний в $TlInS_2$ и $TlInS_2(Sn)$.

4. Заключение

Таким образом, из электронных свойств суперъячеек кристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2(Sn)$ с моноклинной сингонией рассчитанные из первых принципов следует следующее. Из распределения плотности электронных состояний следует, что верх валентной зоны образован $3p$ -состояниями серы, а низ зоны проводимости создается p -состояниями всех атомов $TlInS_2$, вкладом $5s^2$ -состояний In и примесью $5s^2$ -состояний Sn. В валентной полосе от -16 eV до 0 eV самая глубокая подзона построена из $4d$ -состояний индия (-16 ; -14 eV). Следующая область энергий от -12 до -7.5 eV , состоит из $3s$ -состояний серы и $5d$ -состояний таллия. Диапазон от -7 до -5 eV состоит из $3p$ -состояний S и s -состояниями атомов In ($5s^2$) и Tl ($6s^2$). Энергетическая полоса между -5 и 0 eV связана с вкладом $3p$ -состояний S, гибридных с p -состояниями атомов индия ($5p^1$) и таллия ($6p^1$).

С учетом модели Хаббарда DFT расчетные значения ширины запрещенной зоны (E_g) кристаллов $TlInS_2(Sn)$ оказываются близкими к значениям E_g (2.17 eV ; SGGA-PBE) определенным из спектров оптического поглощения (2.383 eV при $T = 300 \text{ K}$). Причиной уменьшения E_g кристалла $TlInS_2(Sn)$ по сравнению с $TlInS_2$ (2.49 eV ;

SGGA-PBE) может быть увеличение концентрации дефектов при увеличении концентрации легирующей примеси олова в кристаллической решетке.

Диэлектрические и оптические измерения выращенных методом направленной кристаллизации однородных монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ с моноклинной сингонией позволяют сделать следующие выводы. Выявлена значительная частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов $TlInS_2(Sn)$ при $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$. Установлены природа диэлектрических потерь (релаксационные потери) и прыжковый механизм переноса заряда в $TlInS_2(Sn)$. Введение олова в кристаллическую решетку $TlInS_2$ приводит к увеличению действительной (в 3–4 раза) и мнимой (в 11–12 раз) составляющих их комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь. Кроме того, проводимость монокристаллов $TlInS_2(0.1 \text{ mol.\% Sn})$ на переменном токе (σ_{ac}) также увеличивается на один порядок. Исходя из результатов электрических измерений на переменном токе при 300 K вычисленные параметры локализованных состояний в $TlInS_2(Sn)$ имеют следующие значения: плотность состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ и их энергетический разброс $\Delta E = 0.06 \text{ eV}$, среднее время $\tau = 5.9 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ и расстояние прыжков $R = 77 \text{ \AA}$, концентрация глубоких ловушек $N_t = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. По сравнению с чистым монокристаллом $TlInS_2$ введение олова в структуру $TlInS_2$ приводило к уменьшению среднего расстояния и времени прыжков, а также к увеличению плотности состояний, локализованных вблизи уровня Ферми в запрещенной зоне.

По экспериментально полученным зависимостям рассчитаны спектры поглощения и определена оптическая ширина запрещенной зоны монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2(Sn)$. Установлено, что с уменьшением температуры край оптического поглощения монокристалла $TlInS_2(Sn)$ сдвигается в сторону высоких энергий. Рассчитанный средний температурный коэффициент ширины запрещенной зоны составляет: $\partial E_g / \partial T = -7 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ для $TlInS_2(Sn)$ в интервале температур $150 - 300 \text{ K}$. Ширина запрещенной зоны монокристалла $TlInS_2(Sn)$ (2.383 eV при 300 K) уменьшается по сравнению с чистым монокристаллом $TlInS_2$ (2.399 eV при 300 K). В частности, такое уменьшение E_g составляет 53 meV при 150 K и 16 meV при 300 K .

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № Az_a2018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. ФТТ **51**, *11*, 2140 (2009). [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. Phys. Solid State **51**, *11*, 2269 (2009). <https://doi.org/10.1134/S1063783409110122>].
- [2] О.Б. Плющ, А.Ю. Шелег. Кристаллография **44**, *5*, 873 (1999). <https://doi.org/10.1134/1.171106>
- [3] S.N. Mustafaeva, E.M. Kerimova, D.A. Guseinova. Phys. Status Solidi A **179**, 199 (2000). [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200005\)179:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200005)179:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-W)
- [4] 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>
- [5] K.R. Allakhverdiev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov, N.Z. Gasanov. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1291 (2003). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/313>
- [6] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. J. Mater. Sci. **41**, 3569 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5618-0>
- [7] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.G.v. Schnering. Phys. Rev. B **26**, *6*, 3211 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3211>
- [8] H. Hahn, B. Wellman. Naturwis. **54**, *2*, 42 (1967). <https://doi.org/10.1007/bf00680166>
- [9] 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)
- [10] 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>
- [11] S. Kashida, Y. Kobayashi. J. Phys.: Condens. Matter **11**, *4*, 1027 (1999). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/4/010>
- [12] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. ФТТ **40**, *4*, 612 (1998).
- [13] А.У. Шелег, В.В. Шевцова, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **11**, 39 (2013). [A.U. Sheleg, V.V. Shautsova, V.G. Hurtavy, S.N. Mustafaeva. J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques **7**, *6*, 1052 (2013). <https://doi.org/10.1134/s1027451013060190>].
- [14] M. Isik, N.M. Gasanly, F. Korkmaz. Phys. B: Condens. Matter **421**, 50 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.03.046>
- [15] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. ФТТ **38**, *1*, 14 (1996).
- [16] S. Kazan, M. Açıkgöz, F.A. Mikailov, T. Mammadov, B. Aktaş. Ph. Transit **81**, *6*, 581 (2008). <https://doi.org/10.1080/01411590802017476>
- [17] T. Babuka, O.O. Gomonnai, K.E. Glukhov, L.Yu. Kharkhalis, A.V. Gomonnai, M. Makowska-Janusik. Low Temp. Phys. **48**, 57 (2022). <https://doi.org/10.1063/10.0008965>
- [18] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев, Д.Б. Тагиев. ФТТ **63**, *5*, 680 (2021). [M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev, D.B. Tagiev. Phys. Solid State **63**, *5*, 797 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>].
- [19] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев, Д.Б. Тагиев. ФТТ **64**, *1*, 46 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51830.182>.
- [20] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, А.И. Джабаров, В.Ф. Лукичев. ФТТ **64**, *4*, 428 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
- [21] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев. ФТТ **64**, *5*, 528 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.05.52332.270>
- [22] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, E.M. Kerimova, N.Z. Gasanov. Inorg. Mater. **49**, *12*, 1175 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0020168518070099>
- [23] М.М. Асадова, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев. Микроэлектроника **51**, *2*, 125 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0544126922010021>
- [24] T. Babuka, O.O. Gomonnai, 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.136.640>
- [25] 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>
- [26] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP Oxford (2012). 590 p. ISBN: 9780199645336

Редактор Т.Н. Василевская