— МОЛЕЛИРОВАНИЕ —

УЛК 621.315.592+621.382+620.18+544.18

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫХ СВОЙСТВ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЛЕГИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ 2D ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2024 г. С. М. Асадов^{1,2,3,*}, С. Н. Мустафаева⁴, А. Н. Маммадов^{1,5}, В. Ф. Лукичев^{6,**}

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева. Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан ²Научно-исследовательский институт "Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия", Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан ³Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан ⁴Институт физики, Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан ⁵Азербайджанский Технический Университет. Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан 6 Φ изико-технологический институт им. К. А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия **E-mail: mirasadov@gmail.com* **E-mail: lukichev@ftian.ru Поступила в редакцию 22.07.2024 г. После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) рассчитаны электронная структура, параметры решетки, магнитные и термодинамические свойства $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ с моноклинной системой. Изучено влияние степени легирования примесями хрома на свойства суперъячеек TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Расчеты проводились методами ab initio в приближении локальной электронной плотности (LDA) и в приближении обобщенного градиента (GGA). В DFT расчетах учитывались спин-орбитальные и кулоновские взаимодействия. Изменение концентрации примеси хрома (x = 0.001 - 0.02) в TIInS₂ не приводит к изменению равновесных параметров решетки и типа магнитного упорядочения в Tlln_{1-v}Cr_vS₂. Фазовые равновесия и устойчивость бинарных и тройных соединений исследованы термодинамическим методом и методом DFT GGA в тройной системе Tl-In-S. Построенный изотермический участок фазовой диаграммы при 298 К подтверждает незначительную область гомогенности, на основе промежуточных тройных соединений, системы Tl–In–S. Энергии образования соединений TlInS₂ и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x =0.001-0.02) рассчитаны методом DFT и термодинамически согласуются друг с другом. Энергия образования соединения TIInS₂, рассчитанная теоретическими методами, также согласуется с экспериментальными данными. Это свидетельствует об адекватности используемых расчетных моделей. С целью определения условий стабильного легирования проанализированы термодинамические свойства фаз системы Tl-In-S, установлены стабильные состояния многокомпонентных фаз, устойчивые равновесия между бинарными и тройными соединениями системы TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Синтезированы поликристаллы и из них выращены монокристаллы $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ с различной концентрацией примеси хрома (x =0, 0.001 и 0.02). Изучены кристаллическая структура, термодинамические, диэлектрические, электрические и дозиметрические характеристики монокристаллов $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$. Проведено сравнение расчетных термодинамических и физических свойств фаз $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ с экспериментальными данными.

Ключевые слова: многокомпонентный полупроводник, TlIn_{1-x}Cr_xS₂, теория функционала плотности, электронные свойства, Сг-легирование, монокристаллы, явления переноса, диэлектрические свойства, переменный ток, проводимость, рентгеновская дозиметрия

DOI: 10.31857/S0544126924060058

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется обширная литература по экспериментальным и теоретическим ис-

важных полупроводниковых соединений со слоистой и цепочечной структурой $TlBC_2$ (B = Ga, In, C = S, Se, Te). Чтобы понять и интерпретировать следованиям структуры и связанных с ней свойств новые структурные свойства таких 2D-материалов,

содержащих атомы примесей, важно знать как электронную, так и кристаллическую структуру, а также влияние примесей на свойства. В связи с этим эксперименты по легированию 2D-материалов важны для выяснения особенностей зонной структуры, стабильности и чувствительности в широком диапазоне энергий выше фундаментальной запрещенной зоны и концентраций легирующей примеси.

В двумерных материалах, где атомы расположены близко друг к другу, вопросы материаловедения, химии, физики, технологии и механики переплетаются и одновременно влияют на структурные свойства.

Это приводит к формированию широкого спектра эффектов, влияющих на важные характеристики, особенно на нано- и микроуровне в материалах. 2D-материалы состоят из одного или нескольких слоев ковалентно связанных атомов: например, графен, гексагональный нитрид бора, дихалькогениды переходных металлов MoS₂, WSe₂, бинарные GaS, GaSe и тройные халькогениды TlInS₂, TlGaS₂.

Интерес к необычным и технологически полезным свойствам 2D-материалов связан, в частности, со структурными свойствами и дизайном таких материалов, заключающимся в наложении друг на друга различных структур и 2D-материалов. Полученные слоистые структуры и гетероструктуры характеризуются прочными внутрислойными ковалентными связями и относительно слабыми межслоевыми ван-дер-ваальсовыми (ВДВ) взаимодействиями. Эти анизотропные взаимодействия позволяют регулировать свойства ВДВ слоистых структур путем укладки или деформации между слоями. В данной работе мы рассматриваем результаты наших исследований, полученные в двумерных материалах, содержащих магнитную примесь.

Материалы на основе тройных соединений TlBC₂ обладают полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, фотоэлектрическими, термоэлектрическими и другими свойствами благодаря своей структуре и наличию в них ряда уникальных физических эффектов.

В частности, материалы на основе 2D структур $TIInS_2$ могут быть использованы в микро- и наноэлектронике, в качестве активных материалов фотоприемников видимого и среднего ИК-диапазона. Эти эффекты, в частности, связаны со структурными превращениями в $TIInS_2$. Кристаллическая структура соединения $TIInS_2$ характеризуется образованием различных полиморфных модификаций: моноклинной, ромбической, тетрагональной, гексагональной и триклинной системы [1, 2].

Соединение TIInS₂ с моноклинной системой имеет слоистую структуру и характеризуется анизотропией физических свойств. Исследования электрических свойств монокристаллов TIInS₂ при постоянном токе (dc-проводимость) [1] и переменном токе (ac-проводимость) [2] показали, что TIInS₂ характеризуется широкой запрещенной зоной ($E_g = 2.5$ эВ при T = 298 K) и высоким электрическим сопротивлением ($\rho \approx 10^{11}$ Ом·см при 298 K).

В литературе мало сведений о строении, связях между атомами и свойствах $TIInS_2$, содержащего магнитные примеси. Концентрация примесей и разная степень их окисления могут по-разному влиять на изменение свойств материалов. Поэтому, в отличие от немагнитных материалов, материалы, легированные магнитными примесями, в частности на основе $TIInS_2$, могут проявлять различную чувствительность.

Ниже мы рассмотрим краткий обзор типичных результатов, полученных на материалах $TlInS_2$ с различными легирующими добавками [3—16]. Легированные материалы, полученные на основе $TlInS_2$ [3—6] и твердых растворов замещения [7], обладают новыми, улучшенными физическими свойствами, что важно для перспектив применения.

Исследование влияния химического состава кристаллов TlIn_{1-x}Er_xS₂ ($0 \le x \le 0.01$) на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний показало следующее [3]. По мере увеличения концентрации примеси эрбия, введенной в кристаллы TlIn_{1-x}Er_xS₂, действительная и мнимая составляющие их комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, а также проводимости кристаллов на постоянном и переменном токе возрастают. С увеличением концентрации эрбия в TlIn_{1-x}Er_xS₂ граничная частота, при которой наблюдалась прыжковая проводимость, линейно смещалась в сторону более высоких частот. Введение эрбия в TlIn_{1-x} Er_xS_2 привело к уменьшению среднего расстояния и времени прыжка, а также к увеличению плотности состояний, локализованных вблизи уровня Ферми.

Исследование частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости монокристалла TlIn_{1-x}Sn_xS₂ (0.1 мол.% Sn) показало, что релаксационные потери увеличиваются из-за примеси [4]. Величина E_g прямых оптических переходов в кристаллах TlIn_{1-x}Sn_xS₂ уменьшается по сравнению с нелегированным TlInS₂. Уменьшение E_g в TlIn_{1-x}Sn_xS₂ относительно TlInS₂ составляет 16 мэВ при 300 К и 53 мэВ при 150 К.

Диэлектрические свойства монокристаллов TIIn_{1-x}Tm_xS₂ в переменных электрических полях отличаются от свойств нелегированных кристаллов TIInS₂ [5]. Различия проявляются также и в расчетных параметрах локализованных состояний в монокристаллах TIIn_{1-x}Tm_xS₂. Ас-проводимость, плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда в TIIn_{1-x}Tm_xS₂ увеличиваются.

DFT-расчеты электронной структуры, энтальпии образования и исследование электрических свойств соединения $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$ (1 ат.% Yb) показали следующее [6]. Частичная замена индия примесным иттербием не вносит заметных искажений в моноклинную структуру объемного кристалла TlInS₂. Это может быть связано, в частности, с близостью ионных радиусов индия (In³⁺ 0.92 Å) и примесного иона иттербия (Yb³⁺ 0.87 Å). Изменения параметров решетки и зонной структуры $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$ за счет введения примеси иттербия незначительны. Расчеты DFT показывают, что зонная структура $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$ сохраняет моноклинную структуру слоистого кристалла TlInS₂. Электропроводность на переменном токе монокристалла TlIn₁,Yb₂S₂ подчинялась закону прыжкового механизма переноса заряда. Рассчитаны плотность и энергетический разброс состояний, лежащих вблизи уровня Ферми, среднее время и расстояние прыжков носителей заряда, а также концентрация ловушек, ответственных за ас-проводимость $TlIn_{1-x}Yb_{x}S_{2}$.

Исследования края поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) в кристаллах твердых растворов TlIn(Se_{1-x}S_x)₂ (0.25 $\leq x \leq$ 1) при *T* = 10 K и в диапазоне длин волн 400–620 нм показали следующее [7]. С увеличением концентрации серы в TlIn(Se_{1-x}S_x)₂ энергия прямой запрещенной зоны увеличивается от *E*_g = 2.26 эВ (*x* = 0.25) до 2.56 эВ (*x* = 1). При этом был обнаружен сдвиг полос ФЛ кристаллов TlIn(Se_{1-x}S_x)₂ в сторону высоких энергий.

Частичная замена таллия примесными атомами меди незначительно влияет на оптические свойства монокристалла $Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS_2$ в спектральном диапазоне длин волн 300–2500 нм [8].

Путем измерения термолюминесценции (ТЛ) монокристаллов TlInS₂:Nd при температуре 10–300 К и скорости нагрева 0.4–1.2 К/с были определены характеристики образующихся дефектов [9]. В TlInS₂:Nd наблюдается сдвиг пика ТЛ в сторону более высоких энергий. При освещении TlInS₂:Nd интенсивность ТЛ-пика и энергия активации уровня ловушки дефекта уменьшаются по сравнению с TlInS₂ с 19 до 14 мэВ.

Диэлектрические свойства кристаллов TIInS₂:La исследовались при частоте 50 Гц и температуре ниже температуры Кюри (T_C) [10]. По сравнению с TIInS₂, в TIInS₂:La при температурах ниже T_C обнаружено состояние дефектной поляризации. Это связано с накоплением объемных зарядов на собственных дефектах глубоких уровней.

Одними из малоизученных примесей в монокристаллах $TlInS_2$ являются магнитные примеси *d*-элементов $TlInS_2$:Cr [11,12], $TlInS_2$:Mn [13], $TlInS_2$:Fe [14].

Влияние ускоренных электронов на структуру, размер кристаллитов и поверхность монокристалла

ТІІп_{0.99}Сг_{0.01}S₂ исследовано в работе [11]. Облучение ТІІп_{0.99}Сг_{0.01}S₂ электронами с энергией 2 МэВ увеличивает высоту шероховатостей поверхности с 72 до 152.9 нм. Облучение ТІІп_{0.99}Сг_{0.01}S₂ электронами с флюенсом 2 × 10¹⁷ электронов/см² увеличивает размер кристаллитов с 36.87 нм до 41.76 нм. Микротвердость монокристаллов ТІІп_{0.99}Сг_{0.01}S₂, облученных электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом до 1.5 · 10¹⁷ эл/см², увеличивается, а E_g уменьшается [12].

Рентгеноструктурный анализ и спектры ЭПР поглощения образцов TlInS₂:0.3% Mn показывают, что примесь Mn присутствует в решетке TlInS₂ в различных спиновых конфигурациях (S) [13]. Валентное состояние Mn⁴⁺ соответствует электронным конфигурациям $3d^3$ (S = 3/2) и $3d^{14}s^2$ (S = 1/2). В спектрах ЭПР обнаружен пик (интенсивная резонансная линия) в области 326.02 мТл. Пик ЭПР связан с наличием локального магнитного поля, возникающего от кластеров, содержащих Mn⁴⁺ в решетке.

Спектры ЭПР образцов TlInS₂: Fe исследовались при комнатной температуре [14]. Форма спектра ЭПР связывается с переходами между спиновыми мультиплетами иона Fe³⁺. Ионы Fe³⁺ расщепляются в локальном кристаллическом поле лиганда ромбической симметрии. Ионы Fe³⁺ замещают ионы In³⁺ в тетраэдрических комплексах InS₄, а ромбическое искажение связано с расположением ионов Tl в тригональных полостях между тетраэдрическими комплексами InS₄.

Из анализа приведенных выше результатов исследования свойств материалов $TIIn_{1-x}M_xS_2$ следует, что М-легирование (М-легирующая примесь) приводит к изменению параметров электронной структуры, электрических и магнитных свойств. Подобные зависимости свойств от степени легирования обнаружены и в других 2D-материалах.

Некоторые примеси, например, примеси переходных металлов, даже в малых концентрациях могут сильно изменить проводимость полупроводника. К таким примесям относятся атомы хрома, которые приводят к появлению избыточного количества либо свободных электронов, либо дырок. Это зависит от степени окисления хрома в соединении. Хром имеет степени окисления +2, +3 и +6. Их называют соответственно донорными примесями (отдающими электроны) или акцепторными примесями (забирающими электроны). Примеси неспаренного спинового 3*d*-состояния переходного металла в MoS₂ приводят к изменению, например, магнитных свойств. В пленках MoS₂:Cr 3d- и 4*s*-орбитали примесного атома Cr $(3d^54s^1)$ в основном состоянии имеют 6 неспаренных электронов с магнитным моментом 6 $\mu_{\rm B}$ [15]. Примесь Cr в MoS₂ модифицирует химическую связь между слоями. Связь между Cr и MoS₂ переводит 0.46 электронов на 4р-орбиталь. Такая химическая связь удаляет

0.69 и 1.05 электронов с 4s- и 3d-орбиталей соот- и рентгеновских дозиметрических характеристик ветственно. Уменьшение числа неспаренных электронов на 4s- и 3d-орбиталях снижает магнитный момент атома Cr в MoS_2 от 6 μ_B до 3.502 μ_B .

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полупроводникового материала, прозрачного для видимого света, тонких пленок оксида индия-олова (In₂O₃)_{0.9}(SnO₂)_{0.1}, легированного Cr, показывают следующее [16]. В ITO:Cr примесь находится в степени окисления Cr³⁺ и Cr⁶⁺. Структура пленок ITO:Сг содержит структурные дефекты из-за различия ионных радиусов Cr³⁺ и Cr⁶⁺, а также кислородных вакансий. Структурные дефекты увеличивают концентрацию носителей и уменьшают их подвижность в ITO:Cr. Увеличение концентрации примеси Cr и уменьшение размера кристаллитов ITO:Сг увеличивает плотность поверхностных электронных состояний.

Из приведенных примеров следует, что изменение свойств легированных материалов по сравнению с нелегированными связано с молификацией электронной структуры матрицы. В частности, *d*-состояния примесей замещения влияют на электронные и магнитные свойства, а также кристалличность материала. Иными словами, введение в состав полупроводников примесей замещения атомов d-элементов — позволяет регулировать их электронные и магнитные свойства.

В случае *d*-примеси хрома (Cr^{+3} и Cr^{+6}) в двумерной матрице соединения TlInS₂ примеси могут выступать в качестве электронных или дырочных легирующих добавок. При замене атомов индия легирующими атомами хрома концентрация носителей электронов в TlInS₂:Cr увеличится, т.е. Cr^{+3} в этом случае будет электронной примесью. Противоположный эффект легирования будет оказывать примесь Cr^{+6} , которая в TlInS₂:Cr будет дырочной примесью. Учитывая вышеизложенное, можно ожидать, что в обоих случаях в системе TlInS₂:Cr произойдет сдвиг уровня Ферми (Е_г) за счет увеличения (уменьшения) концентрации электронов. Изменение Е_г будет происходить в области энергий занятых электронных состояний 2D-материала: дна зоны проводимости (для Cr⁺³ – электронной примеси) или потолка валентной зоны (для Cr⁺⁶ – дырочной примеси). Таким образом, для 2D-полупроводников TIInS₂:Сг с примесью хрома следует ожидать перехода полупроводник → магнитный полупроводник.

Целью данной работы был ab initio pacчет структурных свойств, термодинамический анализ системы Tl-In-S-Cr и исследование зависимости структурно чувствительных свойств от состава 2D-полупроводников с моноклинной структурой TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Вторая цель – экспериментальное исследование эффекта частичного замещения индия примесью хрома (Cr), диэлектрических характеристик, проводимости на переменном токе

выращенных монокристаллов $TIIn_{1,x}Cr_{x}S_{2}$ (x = 0, 0.005 и 0.01).

Решение этих задач позволит установить качественный и количественный набор новых структурных свойств $TlIn_{1-x}M_xS_2$ по сравнению с $TlInS_2$. Кроме того, определение важных характеристик $TlIn_{1-x}M_xS_2$ может дать практическую информацию о материале для электронных и оптоэлектронных устройств или управлять его свойствами.

Ниже представлены результаты теоретических расчетов электронной структуры, свойств, термодинамических функций и измерений электрических, диэлектрических и рентгенодозиметрических характеристик вырашенных слоистых монокристаллов $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ с моноклинной структурой.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Расчеты зонной структуры. Расчеты зонной структуры проводились на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета АТК. Исходные электронные конфигурации атомов соединения TIInS₂:Сг рассматривались в основном состоянии: TI – [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, In – [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$, S – $3s^23p^4$, Cr – [Ar] $3d^54s^1$. DFT-расчеты параметров решетки выполнены для моноклинной структуры C/2c, Z = 16 суперячеек на основе TIInS₂. Использовались суперъячейки, содержащие 32 атома, в том числе ячейки, легированные хромом Cr. В DFT за все многочастичные взаимодействия отвечает обменно-корреляционный потенциал. Влияние обменно-корреляционного потенциала на полную энергию системы TlIn_{1-v}Cr_vS₂ учитывалось в рамках приближения локальной плотности (LSDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE). Расчеты изменения энергии при легировании хромом проведены для основы решетки $TIIn_{1,v}Cr_{v}S_{2}$, включая валентные *s*-, *p*- и *d*-орбитали составляющих атомов. В расчетах использовалось низкоэнергетическое приближение атомного ядра, в котором состояния ядра пересчитываются после каждой итерации [17-22].

Структуры суперъячеек кристаллов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ были оптимизированы путем изменения положения атомов компонентов, формы и объема элементарной ячейки. Энергия обрезания плоской волны в расчетах самосогласованного поля составила 300 эВ. Для зоны Бриллюэна моноклинной структуры использовалась схема генерации к-точек методом Монкхорста–Пака с плоской сеткой 2×2×2 и 4×4×2 точек (рис. 1).

Эти условия обеспечивают сходимость расчета по полной энергии элементарной ячейки, которая составила > 5 × 10^{-6} эВ/атом. Порог сходимости межатомных сил составил 10⁻⁴ эВ/Å. Указанный набор величин для расчета электронных состояний



Рис. 1. Первая зона Бриллюэна кристаллической решетки базоцентрированной моноклинной системы.

обеспечил высокую точность расчета зонных параметров суперъячеек $\text{TlIn}_{1\text{-x}}\text{Cr}_x\text{S}_2.$

2.2. Синтез поликристаллов. Полупроводниковые материалы на основе $TIInS_2$:Сг, содержащие примесь хрома, $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x = 0.005 и 0.01) синтезированы из особо чистых элементов TI (TI-00), In (In-000), S (ос. ч. 16-5), Cг марки Х99H1. Стехиометрические количества соответствующих элементов (компонентов) взвешивали и помещали в кварцевые ампулы для синтеза многокомпонентных $TIInS_2$ и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$.

Поликристаллы TlIn_{1-x}Cr_xS₂ были получены сплавлением исходных компонентов в

электропечи по методике, описанной нами ранее в работах [1-4]. Компоненты взяты в стехиометрическом соотношении и синтез проведен в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10⁻³ Па. Ампулы с образцами TlIn_{1-x}Cr_xS₂ первоначально нагревали со скоростью 20–30 К/ч до температуры 720 К, при которой выдерживали 24 ч. Затем температуру ампулы повышали до 1050 К и выдерживали 5 ч. Далее ампулу с образцами охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10-20 К/ч и получали поликристаллы. Гомогенизирующий отжиг синтезированных поликристаллических образцов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ проводился в вакууме 10^{-3} Па при температуре 670 К в течение 120 ч. После такого отжига образцов ампулы с образцами закаливались в холодную воду. Полноту синтеза образцов TlIn₁ $_{\rm x}{\rm Cr}_{\rm x}{\rm S}_2$, их однородность и индивидуальность контролировали методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). С помощью анализатора СТА 449 F3 Юпитер определена температура плавления (T_m) материалов на основе TlInS₂ ($T_m = 1041$ K). Рентгено-граммы порошкообразных образцов получены на дифрактометре D8-ADVANCE (СиКα-излучение, $\lambda = 1,5418$ Å) в режиме $0,5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ при 40 кВ и 40 мА. Анализ рентгенограмм (рис. 2) синтезированных образцов проводился с использованием базы данных ICDD PDF-4 и экспериментально определялись значения параметров решетки TlInS₂ при комнатной температуре.



Рис. 2. Рентгенограмма TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂.

2.3. Выращивание монокристаллов. Монокристаллы образцов $TlIn_{1,v}Cr_{v}S_{2}$ (x = 0, 0.005 и 0.01) ра [4]. Из синтезированных поликристаллов TlIn₁ _xCr_xS₂ выращивали монокристаллы в вакуумированных до 10⁻³ Па и запаянных кварцевых ростовых ампулах. Ампулы имели длину 30 мм, диаметр 9 мм с конусообразным дном. Поликристаллический образец заданного состава TlIn_{1-x}Cr_xS₂ массой 10 г загружали в ростовую ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Затем ампулу с образцом помещали в трубчатую вертикальную двухзонную электропечь установки выращивания монокристаллов. Температуру каждой из двух зон печи (верхней "горячей зоны" – ≤ 1050 К и нижней "холодной" или зоны роста монокристаллов – ≤ 1041 K) контролировали отдельно друг от друга. Точность поддержания температуры в двухзонной печи составляла ±0.5 К. Максимальная температура "горячей" зоны печи составляла 1050 К. Градиент температуры на фронте кристаллизации составлял 2–3 К/мин. Образец TlIn_{1-x}Cr_xS₂ в ампуле, помещенной в "горячую" зону печи, расплавляли и выдерживали 1-2 ч. Затем ампула с расплавом TlIn_{1-x}Cr_xS₂ перемещалась из "горячей" зоны печи в "холодную" зону со скоростью 0.1-0.2 мм/ч, где выращивался монокристалл. Далее температуру "холодной" зоны печи с ампулой снижали до 700 К и отжигали выращенный монокристалл в течение 100 ч. Отожженный монокристалл $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ в ампуле охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Таким образом были получены однородные темно-оранжевые монокристаллы TlIn_{1-x}Cr_xS₂.

Выращенные монокристаллы $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ были однофазными и кристаллизовались в моноклинной структуре с симметрией пространственной группы *C/2c*, *Z* = 16. Монокристалл $TIInS_2$ имел следующие параметры решетки: *a* = 10.9017; *b* = 10.9412; *c* = 15.1809 Å. Частичная замена индия на примесь хрома в решетке $TIInS_2$ существенно не меняет параметры решетки. Это можно объяснить тем, что октаэдрические радиусы Cr^{3+} (0.61 Å) и Cr^{6+} (0.44 Å) в $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ меньше ионного радиуса In^{3+} (0.80 Å).

2.4. Диэлектрические измерения. Образцы $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической с-оси слоистого кристалла. В качестве электрода для образцов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ использовалась серебряная паста Leitsilber. Толщина образцов составляла (1.5–2.0) × $\times 10^{-2}$ см, площадь пластин – (1.2–1.8) × 10^{-1} см².

Диэлектрические характеристики монокристаллов $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ измерялись резонансным методом [3–6]. Характеристики измерялись на

2.3. Выращивание монокристаллов. Монокристаллы образцов ТШп_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0, 0.005 и 0.01) выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера [4]. Из синтезированных поликристаллов ТШп_{1-x}Cr_xS₂ выращивали монокристаллы в вакуумированных до 10⁻³ Па и запаянных кварцевых ростовых ампулах. Ампулы имели длину 30 мм, диаметр 9 мм с конусообразным дном. Поликристаллический образец заданного состава ТШп_{1-x}Cr_xS₂ массой 10 г загружали в ростовую ампулу, которую

2.5. Дозиметрические измерения. Методику измерения рентгенодозиметрических характеристик монокристаллических образцов мы описали в [23-25]. Использовалась лабораторная рентгеновская установка, где в качестве источника рентгеновского излучения использовалась установка типа УРС с рентгеновской трубкой БСВ-2(Cu). Рентгеновское излучение при проведении рентгеновских дозиметрических измерений направлялось в межконтактную область образца $TIIn_{1,v}Cr_vS_2$. Интенсивность рентгеновского излучения контролировали путем изменения тока в рентгеновской трубке при каждом заданном значении ускоряющего потенциала на ней. Абсолютные значения доз рентгеновского излучения измерялись рентгеновским дозиметром ДРГЗ-02. Изменение величины тока в исследуемых образцах под воздействием рентгеновского излучения регистрировали в режиме малого сопротивления нагрузки ($R_l << R_c$) с помощью электрометрического усилителя типа У5-9. Для измерения рентгеновских дозиметрических характеристик были приготовлены образцы монокристаллов TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0 и 0.005) (по 5 штук) в планарном варианте. Контакты к образцам TlIn_{1-x}Cr_xS₂ создавались путем нанесения серебряной пасты Leitsilber на боковые торцы образцов.

Размеры образцов составляли (8×3×1) мм. Фактическую характеристику в партии из 5 образцов кристалла (x_{acs}) рассчитывали по формуле $x_{acs} = \sum_{i=1}^{n} x_i / n$, где x_i – единичное значе-

ние характеристики кристалла; n — общее количество единичных значений характеристик в партии. Стандартное отклонение измеренных характеристик образцов из 5 штук в партии S_{acs} рассчитывали по формуле: $S_{acs} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_{acs} - x_i)^2}$. Стандартное отклонение было близко к 0 для измеренных характеристик образцов.

Рентгеновские дозиметрические измерения монокристаллических образцов проводились в диапазоне мощностей доз радиации E = 0.75 - 78.05 Р/мин и эффективной рентгеновской жесткости (энергия рентгеновского излучения) $V_a = 25 - 50$ кэВ при комнатной температуре. Коэффициент рентгеновской чувствительности образцов определялся по формуле:

$$K = \frac{I_E - I_0}{U \cdot E}, \qquad (1)$$

где I_E — величина тока, протекающего через образец при его облучении рентгеновским излучением мощностью дозы E; I_0 — значение темнового тока; U — величина постоянного внешнего электрического напряжения, приложенного к образцу.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Расчеты DFT

3.1.1. Расчет структур. Атомные структуры суперъячеек TIInS₂ и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ аналогичны Результаты расчета представлены на рис. 3, а, б. Оптимизированные структуры TIIn_{1-x}Cr_xS₂ имеют моноклинную структуру с пространственной группой (пространственной группой) C/2c (№ 15).

Катионы примеси хрома, замещающие катионы индия, окружены тремя и/или шестью анионами серы. При этом в ячейке кристаллов Tlln_{1-x}Cr_xS₂ формируется слегка искаженная тетраэдрическая и/или октаэдрическая структура. Рассчитанные параметры решетки стехиометрического TllnS₂ a = 10.902, b = 10.945, c = 15.181 Å согласуются с экспериментальными данными (a = 10.9017; b = 10.9412; c = 15.1809 Å) и результатами предыдущих расчетов [18].

Химический состав образцов определялся методом химического анализа. Точность химического анализа составила 0.3%. Влияние легирования Cr на смещение атомов кристаллической решетки $T1InS_2$ относительно узлов каждой подрешетки $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ оценивали по среднеквадратичному смещению атомов (MSAD). MSAD в $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ определялось методом дифракции



Рис. 3. Атомная структура элементарной ячейки кристаллов $\text{Tlln}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ с моноклинной системой (пр. гр. C2/c): a) x = 0, 6) x = 0.01.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

нейтронов: MSAD = $\left(\frac{1}{N}\right)\sum_{i} \left(R_{i} - R_{i}^{\text{ideal}}\right)^{2}$, где i –

индексы всех атомных позиций R_i для N атомов, R_i^{ideal} — координаты узлов кристаллической решетки. Усредненное среднеквадратичное смещение атомов в TIIn_{1-x}Cr_xS₂ мало чем отличается от значений MSAD для атомов стехиометрического TIInS₂. Разница между этими значениями MSAD составляет $\leq 5\%$.

Таким образом, установлено, что при введении примеси Cr (x = 0.001-0.1) параметры решетки TlIn_{1-x}Cr_xS₂ изменяются незначительно. Отсюда можно предположить, что структурный фактор не является основным фактором, влияющим на свойства TlIn_{1-x}Cr_xS₂ при легировании Cr. При введении примеси Cr происходит перестройка электронной подсистемы TlIn_{1-x}Cr_xS₂. В этом случае обнаруживается переход полупроводник \rightarrow магнитный полупроводник. Остановимся подробнее на термодинамической стабильности и электронных свойствах рассматриваемых материалов.

При высокой концентрации примеси Cr (x > 0.1) может существовать и другой вариант. Замена части атомов индия в моноклинном TlInS₂ примесными атомами хрома, отличающимися внешней валентной электронной конфигурацией, может привести к появлению статических искажений в подрешетке TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Это может увеличить общее среднеквадратичное смещение атомов TlIn_{1-x}Cr_xS₂ по сравнению с TlInS₂. Следовательно, замена части атомов In на Cr в решетке соединения TlInS₂ может изменить динамические характеристики его кристаллической решетки.

3.1.2. Расчет стабильности. Величина $\Delta_f H_T$ химического соединения характеризует изменение энтальпии (тепловой энергии) в реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре. Величина $\Delta_f H_T$ меняется в зависимости от температуры, давления, состояния и количества веществ, участвующих в реакции образования соединения. Поэтому для сравнения принимается, что каждая конкретная реакция характеризуется стандартным изменением молярной энтальпии $\Delta_f H_{298}^o$ или ΔH_m^o (298K) при давлении 1 атм (101.325 кПа). Стандартная молярная энтальпия образования соединения соединения является мерой его термодинамической стабильности и прочности.

Рассмотрим изменение стандартной энтальпии образования одного моля химического соединения из входящих в него компонентов при температуре T. В этом случае изменение молярной энтальпии будет иметь вид

$$\Delta_f H_T^{\rm o} = \Delta_f H_0^{\rm o} + \int_0^T \Delta C_p dT , \qquad (2)$$

где $\Delta_f H_0^{\rm o}$ – энтальпия образования химического соединения при 0 К, ΔC_p – молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении. Теплоемкость характеризует количество тепловой энергии, необходимое для изменения температуры вещества на

единицу. При образовании соединения мы предполагаем, что фазового превращения нет.

Тогда мы можем вычислить значение $\Delta_f H_0^{o}$ химического соединения. В частности, для тройного соединения $A_a B_b C_c$ можно записать уравнение

$$\Delta_{f} H_{T}^{o} (\mathbf{A}_{a} \mathbf{B}_{b} \mathbf{C}_{c}) = H_{T}^{o} (\mathbf{A}_{a} \mathbf{B}_{b} \mathbf{C}_{c}) - (a) H_{0}^{o} (\mathbf{A}) - (b) H_{0}^{o} (\mathbf{B}) - (c) H_{0}^{o} (\mathbf{C}) + \int_{0}^{T} \left[C_{p} (\mathbf{A}_{a} \mathbf{B}_{b} \mathbf{C}_{c}) - (a) C_{p} (\mathbf{A}) - (b) C_{p} (\mathbf{B}) - (c) C_{p} (\mathbf{C}) \right] dT.$$
(3)

Здесь энтальпии образования простых веществ элементов A, B и C $(H_0^{o}(A), H_0^{o}(B))$ и $H_0^{o}(C)$ равны нулю.

Величина C_p соединений, например, $A_a B_b C_c$, мало чем отличается от суммы данных C_p атомных элементов А, В и С при 298 К [6]. Это приблизительно соответствует правилам Майера-Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$ и Неймана—Коппа

$$a\mathbf{A}(\mathbf{s}) + b\mathbf{B}(\mathbf{s}) + c\mathbf{C}(\mathbf{s}) = \mathbf{A}_{a}\mathbf{B}_{b}\mathbf{C}_{c}(\mathbf{s})$$

$$aC_{pm}\mathbf{A}(\mathbf{s}) + bC_{pm}\mathbf{B}(\mathbf{s}) + cC_{pm}\mathbf{C}(\mathbf{s}) = C_{pm}[\mathbf{A}_{a}\mathbf{B}_{b}\mathbf{C}_{c}](\mathbf{s})$$

Учитывая это, при расчете энергии образования соединения $A_a B_b C_c$ изменение $C_p = f(T)$ можно принять равным нулю в диапазоне 0–298 К.

Учитывая вышесказанное, можно считать, что $\Delta_f H_T^{o}(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c) \approx \Delta_f H_0^{o}(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c)$. Отсюда мы можем заменить значение $\Delta_f H_0^{o}$, на изменение внутренней энергии $\Delta_f U_0^{\rm o} (A_a B_b C_c)$.

$$\Delta_f H_0^{\rm o} \left(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c \right) = \Delta_f U_0^{\rm o} \left(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c \right) \tag{4}$$

Здесь внутренняя энергия (U) является суммой кинетической и потенциальной энергии молекул соединения A_aB_bC_c. Другими словами, величина $\Delta \Delta_f U_0^{o} (A_a B_b C_c)$ характеризует энергию образования стабильной конфигурации соединения $A_a B_b C_c$. Для DFT расчетов энергии образования $E_f(A_a B_b C_c)$ на один атом можем записать

$$\Delta_f U_0^o \left(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c \right) = E_f \left(\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c \right) = \left(\frac{1}{a+b+c} \right) \left[E_{\mathbf{A}_a \mathbf{B}_b \mathbf{C}_c}^{\text{total}} - \left(a E_{\mathbf{A}} + b E_{\mathbf{B}} + c E_{\mathbf{C}} \right] \right]. \tag{5}$$

ментарной ячейки TlIn_{1-x}Cr_xS₂ энергия (энтальпия) считана по уравнению [6]:

С учетом оптимизированных параметров эле- образования при нулевой температуре была рас-

$$E_{f} = \left[E_{\text{TIInS}_{2}:\text{Cr}}^{\text{total}} - \left(E_{\text{TI}} + (1 - x)E_{\text{In}} + 0.5E_{\text{S}_{2}} + xE_{\text{Cr}} \right],$$
(6)

где $E_{\text{TllnS}_2:\text{Cr}}^{\text{total}}$ – полная энергия соединения TllnS_2 , содержащего примесь хрома, на единицу формулы $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$, E_{TI} , E_{In} и E_S – энергии элементов TI, In и S соответственно (на один атом).

Для расчета энергии образования TlIn_{1-x}Cr_xS₂ принимали, что соединение образуется из элементов со структурой в их стандартном состоянии – Tl (гексагональная сингония, пр. гр. P63 / mmc (№ 194), In (тетрагональная сингония, пр. гр. *I4 / mmm* (№ 139), S (орторомбическая сингония, пр. гр. Fdddz (№ 70) и примеси Cr (кубическая объемноцентрированая сингония, пр. гр. $Im\overline{3}$ m (№ 229) при 298.15 К.

Энтальпия образования ($E_f \approx H^0$) ${\rm TlIn}_{\rm 1-x} {\rm Cr}_{\rm x} {\rm S}_2$ с моноклинной системой (пр. гр. $C2 / c - C_{2h}^6$) рассчитана при T = 0 К. По данным DFT GGA-РВЕ она согласуется с теоретическими данными TlInS₂ [6] и составляет, например, для состава x =

 $= 0.001 \ H^0 (\text{TlIn}_{0.999} \text{Cr}_{0.001} \text{S}_2) = -207 \ \text{кДж/моль. От-}$ рицательное значение H^0 (TlIn_{1-x}Cr_xS₂) указывает на то, что реакция образования соединения из компонентов является экзотермическим процессом.

3.1.3. Расчет зонной структуры. Теория функционала плотности со спин-орбитальной связью [22] и коррекцией плотности DC-DFT [26] может повысить точность расчетов зон. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) – результат взаимодействия внутреннего электронного спина частиц с их орбитальным движением вокруг атомного ядра. СОВ может влиять на энергетический спектр частицы, а также на перенос электрона. В СОВ орбитальное движение электронов создает магнитное поле, которое взаимодействует со спиновым магнитным моментом электрона. При этом энергетический спектр электрона модифицируется и происходит спин-орбитальное расщепление.

СОВ влияет на энергетические уровни в кристалле и определяет его электронные и оптические свойства. СОВ может привести к смещению и/или инверсии энергетических уровней, а также магнитной анизотропии. Это дает возможность использовать СОВ для контроля электрических и магнитных свойств материалов. Это важно для различных технологических приложений. Например, в полупроводниках СОВ может приводить к спин-решеточной релаксации (СРР). СРР возникает, когда устанавливается равновесие между спиновой системой и тепловыми колебаниями решетки. В этом случае электроны со спином вверх и вниз рассеиваются по-разному от дефектов кристаллической решетки. СРР может использоваться в различных устройствах спинтроники.

В теории атомного спектра спин-орбитальное взаимодействие многоэлектронных атомов имеет свои особенности. При рассмотрении СОВ учитываются соответствующие два электронных момента: орбитальный момент L и спин S — вращение, которое создаст магнитный момент. Для всех электронов сумма угловых моментов остается неизменной при многократном взаимодействии. Тогда полный момент импульса электрона для атома с N электронами будет определяться как:

$$J \equiv \sum_{i=1}^{N} \mathcal{L}_i + \sum_{i=1}^{N} \mathcal{S}_i, \qquad (7)$$

где вектор J — оператор, который описывает полный угловой момент электрона, а базис квантовых чисел отображает диагональ гамильтониана: $|n,l,s,j,m_i|$.

Гамильтониан спин-орбитального эффекта всех электронов имеет вид:

$$H_{\rm SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{Z \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i}{r_i^3} - \sum_{j \neq i}^{N} \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\mathbf{L}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i + \mathbf{L}_{ji} \cdot \mathbf{S}_i \right) \right], \quad (8)$$

где а $\equiv e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar c) = 7.297 \times 10^{-3}$ – постоянная тонкой структуры, Z – заряд атома, r_i – радиальная координата электрона i, $r_{ij} = |r_{ij}| \equiv |r_i - r_j|$ расстояние между электронами i и j. L_{ij} (L_{ji}) – некоторая часть орбитального углового момента электрона i (j), обусловленная кулоновским взаимодействием с электроном j (i).

Спин-орбитальный гамильтониан эффективного заряда ядра $Z_{\rm eff}$ можно оценить по уравнению:

$$H_{\rm SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{Z_{\rm eff} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i}{r_i^3} = \sum_{i=1}^{N_{\rm v}} \xi(r_i) \mathbf{L}_{ji} \cdot \mathbf{S}_i \right] \right\} \quad (9)$$

В уравнении (9) суммы необходимо брать только по N_v -валентным электронам, расположенным вне заполненных орбиталей. Здесь $\xi(r_i)$ – функция радиальной тонкой структуры. Этот

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

усредненный параметр можно получить из атомных спектров или рассчитать количественно.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к сдвигам атомных энергетических уровней электрона в твердом теле. Это происходит за счет электромагнитного взаимодействия между магнитным диполем электрона, его орбитальным движением и электростатическим полем положительно заряженного ядра. При учете спин-орбитальной связи в процедуре расчета будем считать, что взаимодействие спина электрона с полем относительно движущегося заряда приводит к появлению магнитной индукции.

В рамках современной теории функционала плотности (CDFT) [27,28] предположим, что спин-орбитальное взаимодействие индуцирует плотность парамагнитного тока $\vec{j}_{p,0}$ одноэлектронных спинорных функций { ϕ_j }. Орбитальный вклад при этом определяется выражением

$$\vec{j}_{\mathbf{p},0} = -\frac{1}{2} \sum_{j} (\phi_j \vec{\nabla} \phi_j - [\vec{\nabla} \phi_j] \phi_j).$$
(10)

Тогда аналоги спина с использованием матриц Паули σ_u будут определяться как

$$\vec{j}_{p,u} = -\frac{i}{2} \sum_{j} (\phi_j \sigma_u \vec{\nabla} \phi_j - [\vec{\nabla} \phi_j] \ \sigma_u \phi_j) \forall u \in \{x, y, z\}.$$
(11)

Вектор спиновой намагниченности в неколлинеарной (векторы, не лежащие на одной прямой) двухкомпонентной системе определяется как

$$\vec{m} = \sum \varphi_j^{\dagger} \vec{\sigma} \varphi_j \tag{12}$$

Такая система будет включать одноэлектронные спинорные функции ϕ_j^{\dagger} и вектор $\vec{\sigma}$, состоящий из (2 × 2) спиновых матриц Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(13)

С учетом вышесказанного полная плотность частиц р и неколлинеарная спиновая плотность *s* будут определяться как

$$\rho = \sum_{j} \varphi_{j} \varphi_{j} \tag{14}$$

$$s = (\vec{m} \cdot \vec{m})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$$
(15)

Обменно-корреляционный (XC) потенциал определяется на основе нерелятивистского приближения функционала плотности в виде

$$\rho \uparrow = (\rho + s) / 2 \qquad (16, a)$$

$$\rho \downarrow = (\rho - s) / 2 \tag{16, 6}$$

В этом приближении учитываются плотности электронов со спином вверх и вниз. Такая модель CDFT может улучшить результаты самосогласованных расчетов спин-орбитальных взаимодействий в твердом теле.

Анализ функционала плотности с коррекцией плотности (DC-DFT) и критерии применения DC-DFT рассмотрены авторами [26]. Рассмотрим суть этого анализа. Энергия и плотность (ρ или *n*) основного состояния системы с внешним потенциалом *v* в DFT определяются выражением:

$$E_{\nu} = \underline{\min} E_{\nu} [n].$$
 (17)

Функционал полной энергии $E_v[n]$ определяется выражением:

$$E_{v}[n] = F[n] + n \cdot v , \qquad (18)$$

где $n \cdot v = \int d^3 rn(r)v(r)$, F[n] — универсальная часть функционала. F[n] можно записать следую-щим образом:

$$F[n] = T_{\rm S}[n] + U_{\rm H}[n] + E_{\rm XC}[n], \qquad (19)$$

где $T_{\rm S}[n]$ — функционал невзаимодействующей кинетической энергии по теории DFT, $U_{\rm H}[n]$ — энергия Хартри, $E_{\rm XC}[n]$ — обменно-корреляционный функционал (XC), $E_{\rm XC}[n]$ необходимо аппроксимировать в расчетах.

Функционал F[n] можно записать в виде вкладов:

$$F[n] = F_{\rm SH}[n] + E_{\rm XC}[n], \qquad (20)$$

где $F_{\rm SH}[n]$ — универсальный функционал в рамках приближения Хартри, не учитывающего эффекты обмена и корреляции. Т.е. можно написать

$$F_{\rm SH}[n] = T_{\rm S}[n] + U_{\rm H}[n]. \tag{21}$$

Тогда функционал полной энергии E_v можно минимизировать с учетом всех плотностей электронов. Минимальную плотность (n_v) можно определить как:

$$D_{\nu}[\Delta n] = E_{\nu}[n_{\nu} + \Delta n] - E_{\nu} \ge 0.$$
⁽²²⁾

Здесь E_v должно гарантировать, что $D_v [\Delta n] \ge 0$ для любого изменения изоэлектронной плотности n_v . То есть $\int d^3 r \cdot n(r) = 0$.

Если предположить, что n близко к n_v , то

$$D_{\nu} \left[n - n_{\nu} \right] \leq \Delta_c \tag{23}$$

при условии, что Δ_c достаточно мало.

Таким образом, точность DFT расчета можно корректировать, выбирая тип функционала полной энергии и плотность основного состояния системы.



Рис. 4. Температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны монокристалла $TIInS_2$ с моноклинной структурой.

3.1.4. Расчет энергетической щели (E_g). Использование методов асимметричной модели Хаббарда DFT(D)+U [28, 29] и DFT LSDA [30] позволяет корректировать и согласовывать ширину запрещенной зоны полупроводника с экспериментальными данными.

Расчеты DFT, а также экспериментальные данные показывают, что материалы $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ с моноклинной структурой представляют собой полупроводники *p*-типа с прямой запрещенной зоной. Спектральные зависимости оптических характеристик $TIInS_2$, рассчитанные DFT(D)+U (где U = = 5 эВ) для различных поляризаций фотонов, показывают, что ширина запрещенной зоны $TIInS_2$ составляет 2.3 эВ [29]. Это значение согласуется с нашими экспериментальными данными по оптическим свойствам $TIInS_2$ (рис. 4) при комнатной температуре.

В зонной структуре суперъячейки $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ (x = 0.005) минимум валентной зоны и максимум зоны проводимости расположены в точке Γ зоны Бриллюэна (рис. 5).

Спектр электронной структуры TlIn_{1-x}Cr_xS₂ характеризуется широким пиком вблизи уровня Ферми с учетом вклада примесных орбиталей Cr–[Ar] $3d^54s^1$. Разница между расчетными DFT LSDA и GGA-PBE ($E_g = 1.82$ эВ) и экспериментальными значениями $E_g = 2.33$ эВ для TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005) связана с точностью расчетов.

Учет вклада спин-орбитального взаимодействия в функционал GGA не приводит к заметному увеличению значения запрещенной зоны $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (*x* = 0.005).



Рис. 5. Зонная структура суперъячейки *p*-типа полупроводника $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ (*x* = 0.005) с прямой шириной запрещенной зоны.

Рассчитанное методом DFT значение E_g для кристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005) $E_g = 1.81$ эВ (SGGA-PBE) было меньше, чем $E_g = 2.33$ эВ и $E_g = 2.58$ эВ, полученные из оптических измерений. Поэтому при самосогласованных расчетах необходимо корректировать вид функционала полной энергии в рамках модифицированных моделей DFT.

Ширина запрещенной зоны зависит от различных факторов, например, от кристаллической структуры. Для твердых растворов зависимость $E_g(x)$ нелинейна. Различные полиморфные модификации соединения имеют разные значения E_g . Орторомбическая (о) и тетрагональная (t) модификации TIInS₂ были выращены путем отжига моноклинных (m) кристаллов m-TIInS₂ в парах серы [31]. При измерении фотопроводимости этих кристаллов было обнаружено, что запрещенная зона о-TIInS₂ ($E_g = 2.52$ эВ) больше, а t-TIInS₂ ($E_g = 1.87$ эВ) меньше ширины запрещенной зоны m-TIInS₂ ($E_g = 2.33$ эВ), определенной нами экспериментально.

3.1.5. Легирование полупроводников. Примеси и дефекты в полупроводниках делятся на доноры и акцепторы. Доноры отдают лишние электроны в объем полупроводника и создают электронную проводимость (*n*-типа). Акцепторы, наоборот, захватывают валентные электроны вещества и создают дырки в зонной структуре и возникает дырочная проводимость (*p*-типа). Другими словами, наличие примесных атомов и структурных дефектов в полупроводниках может создавать новые локальные, в частности, примесные энергетические уровни (состояния) в запрещенной зоне.

Рассмотрим зонную модель, где при $T \neq 0$ К спектр собственного полупроводника состоит из двух зон: зоны проводимости (слабо заполненной электронами) и валентной зоны (заполненной электронами), разделенных энергетической щелью

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024



Рис. 6. Схема энергетического спектра полупроводников с валентной зоной и зоной проводимости.

 $W_{\rm g} = E_{\rm g}$. Под действием температуры, дефектов и примесей в решетке или при оптическом возбуждении часть электронов из валентной зоны может перейти в зону проводимости, в результате чего образуется равное количество электронов и дырок.

На рис. 6 представлена схема зонной структуры полупроводников с валентной зоной и зоной проводимости. Область запрещенных энергетических состояний (энергетическая щель W_g) расположена между потолком валентной зоны W_v и дном зоны проводимости: $W_g = W_c - W_v$.

На рис. 7 представлена диаграмма влияния легирования хромом на энергетические положения уровня Ферми в полупроводнике. Примесь Cr^{+3} вводит донорные уровни, а акцепторная примесь Cr^{+6} перемещает E_F в сторону валентной зоны. Это соответствует Сг-легированию *р*-типа.



Рис. 7. Схема влияния легирования хромом на зонную структуру полупроводника. Сг⁺³ вводит донорные уровни и перемещает $E_{\rm F}$ в сторону зоны проводимости (легирование *n*-типа), тогда как акцепторная примесь Cr⁺⁶ перемещает $E_{\rm F}$ в сторону валентной зоны (легирование *p*-типа).

Концентрации электронов n_c в зоне проводимости и дырок n_v в валентной зоне при $T \neq 0$ К определяются уравнениями

$$n_{\rm c} = \int_0^\infty f(W_{\rm v} + \varepsilon_{\rm v}) \rho_{\rm c}(\varepsilon_{\rm c}) d\varepsilon_{\rm c}, \qquad (24)$$

$$n_{\rm v} = \int_0^\infty \left[1 - f\left(W_{\rm v} - \varepsilon_{\rm v} \right) \right] \rho_{\rm v}\left(\varepsilon_{\rm v} \right) d\varepsilon_{\rm v} \,, \qquad (25)$$

где f(W) - функция распределения Ферми–Ди $рака, <math>[1 - f(W_v - \varepsilon_v)]$ – вероятность того, что электрон не заполнит состояние с энергией $E = E_v - \varepsilon_v$, то есть вероятность обнаружения дырки в этом состоянии, ρ_c , ρ_v – плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, соответственно.

Свободные носители заряда могут появляться вследствие ионизации примесей или дефектов полупроводника даже при низких температурах $T \neq 0$ К. Энергия ионизации мелких доноров и акцепторов мала по сравнению с шириной запрещенной зоны полупроводника. Следовательно, электрон, связанный с атомом-донором, может быть оторван от этого атома и переведен с донорного уровня в зону проводимости. Поэтому число электронов в зоне проводимости полупроводника, содержащего донорные атомы, может превышать количество дырок в валентной зоне. В таком донорном полупроводнике электропроводность будет электронной (*n*-типа).

В полупроводнике при $T \neq 0$ К, содержащем акцепторную примесь, электроны переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, а в валентной зоне образуются дырки. Тогда число дырок увеличится и будет больше числа свободных электронов, образовавшихся за счет переходов из валентной зоны в зону проводимости. Следовательно, дырки будут основными носителями заряда, а электроны – неосновными. Проводимость полупроводника с акцепторной примесью будет дырочной. Такой дырочный (акцепторный) полупроводник является полупроводником *p*-типа.

Положение примесных уровней в запрешенной зоне полупроводника определяется энергией ионизации примесных атомов. В таком материале примесь Cr может присутствовать как в степени окисления Cr^{+3} , так и в степени окисления Cr^{+6} . То есть примесь Cr может быть как донором, так и акцептором в полупроводнике. Предположим, что примеси хрома в TlIn_{1-x}Cr_xS₂ находятся в степени окисления Cr⁺³. Тогда катионы хрома как доноры будут отдавать лишние электроны в объем $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ и создавать электронную проводимость. И наоборот, катионы Cr⁺⁶ как акцепторы должны захватывать валентные электроны полупроводника $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$. В результате образуются дырки, т.е. места в валентной зоне, не занятые электронами. Тогда в материале наблюдается дырочная проводимость (*p*-типа).

Это означает, что перенос заряда происходит за счет движения дырок под действием электрического поля. Таким образом, с увеличением концентрации примеси хрома энергетическая щель должна уменьшаться в Tlln_{1-x}Cr_xS₂. Это приведет к сдвигу зоны проводимости в сторону энергии Ферми ($E_{\rm F}$).

3.1.6. Расчет магнитного момента. 2D-наноматериалы, содержащие магнитные примеси со стабильным ферромагнитным (ФМ) порядком, важны для их применения в спинтронике. Однако, в связи с этим магнитные свойства $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ пока не изучены. Известно, что магнитный атом хрома имеет степени окисления +2, +3 и +6.

Моделирование свойств $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ методом DFT GGA-PBE показывает разумное согласие с экспериментальными данными для параметров решетки. Однако в этом приближении невозможно определить влияние легирования Cr на магнитные свойства $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$. Экспериментальных данных об этом эффекте в $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ нет.

Измерения спин-зависимого транспорта в системах, содержащих магнитные атомы (М) с *d*-электронами, показывают, что обнаруженные в них магнитосопротивления отличаются друг от друга. Это различие может быть связано с соотношением плотностей состояний со спином вверх и вниз на уровне Ферми в объемных материалах. Магнитосопротивление перехода (JMR) определяется как

$$JMR = \frac{(I_{par} - I_{anti})}{0.5(I_{par} + I_{anti})}, \qquad (26)$$

где $I_{\text{par}}(I_{\text{anti}})$ – электрический ток, текущий между наноконтактами М, когда их намагниченности параллельны (или антипараллельны).

Спиновая поляризация (SP) тока определяется как

$$SP = \frac{\left(I_{up} - I_{down}\right)}{0.5\left(I_{up} + I_{down}\right)},$$
(27)

где $I_{up}(I_{down})$ – ток со спином вверх (спин вниз).

Большую часть электронных состояний спина электрона в каждом контакте мы примем за состояние "спин вверх", а меньшую часть состояний спина электрона — за состояние "спин вниз".

Если электрон передается между контактами с антипараллельными намагниченностями без изменения ориентации его спина, то переход будет соответствовать состоянию спин вверх \rightarrow спин вниз или спин вниз \rightarrow спин вверх. Полный ток определяется как $I = I_{\rm up} + I_{\rm down}$ как для параллельного, так и для антипараллельного намагничивания.

Эффективный магнитный момент для 3*d*-катионов хрома Cr – [Ar] $3d^54s^1$ можно оценить по уравнению: $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)\mu_B}$. В этом случае катион Cr⁺³ имеет оболочку 3*d*³ со спиновым

угловым моментом (S) = 3/2. Следовательно, эффективный магнитный момент Cr^{+3} будет равен

$\mu_{\rm eff} = 2\sqrt{S(S+1)\mu_{\rm B}} = 3.873 \ \mu_{\rm B}$.

Предположим, что в структуре кристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ индий и индийзамещающий атом хрома находятся в ионной форме. Кроме того, катионы In⁺³ и Cr⁺³ имеют низкоспиновую конфигурацию. При этом локальные магнитные моменты анионов S⁻² должны быть антипараллельны магнитным моментам катионов, в том числе в узлах Cr⁺³ кристаллической решетки TIIn_{1-x}Cr_xS₂. Тогда за счет антипараллельного выравнивания спинов частиц между анионами и катионами в TIIn_{1-x}Cr_xS₂ возникает локальный магнитный момент. Магнетизм может быть усилен за счет дисбаланса состояний Cr-3*d*³ между состояниями со спином вверх и вниз в зонной структуре кристаллов TIIn_{1-x}Cr_xS₂.

Рассчитанное DFT SGGA-PBE значение полного магнитного момента для $TlIn_{1-x}Cr_xS_2~(x=0.005)$ составляет 3.003 μ_B . А магнитный момент, полученный только атомом примеси Cr, равен 3.944 μ_B . Это значение хорошо согласуется со значением 3.873 μ_B , оцененным по приведенной выше спиновой формуле.

Доли электронной плотности состояний частиц в кристалле определяются как парциальные плотности состояний (PDOS) от общего числа состояний. Доля плотности состояний 4s (3d) примеси $Cr - [Ar] 3d^54s^1$, например в кристалле MoS_2 :Cr, показана на рис. 8 [15]. Расчеты переноса заряда от атомов примеси Cr к слоям MoS_2 указывают на большую перезарядку и сильную связь между атомами примеси Cr и атомами сульфида в MoS_2 :Cr.

Энергия электронного обменного взаимодействия формируется за счет электростатических



Рис. 8. PDOS электронных энергетических подуровней (*s*-, *p*-, *d*-орбиталей) примеси Сг в двухслойном MoS₃:Сг. Уровень Ферми равен нулю.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

взаимодействий атомов и связана со спином, где учитывается принцип Паули. Другими словами, обменная энергия — это добавка к энергии системы взаимодействующих частиц, вызванная перекрытием волновых функций при ненулевом значении полного спина системы частиц. В зависимости от типа перекрытия двух волновых функций обменная энергия делится на прямой обмен, непрямой обмен, сверхобмен и двойной обмен.

Прямой обмен связан с перекрытием орбитальных волновых функций двух соседних атомов соединения. А в случае наличия промежуточной частицы, через которую происходит взаимодействие, говорят о непрямом обмене.

Суперобменное взаимодействие связано с перекрытием 3*d*-орбиталей между магнитными ионами и промежуточными лигандами комплексного соединения. В химии лиганд — это атом, ион или молекула (доноры), которые связаны с центральным атомом (акцептором) посредством донорно-акцепторного взаимодействия. Лиганды могут существовать независимо от комплекса.

Обменная энергия изменяется главным образом за счет конкуренции между эффектами прямого обмена и сверхобмена. Суперобменное взаимодействие связано с симметрией кристалла, длиной связи, валентным углом между частицами и количеством валентных электронов частиц комплексного соединения.

Свойства соединения могут меняться в зависимости от валентного угла между частицами магнитный катион (МК) – анион-лиганд (АЛ) – магнитный катион (МК) в сверхобменном взаимодействии. В частности, когда валентный угол МК – АЛ – МК равен 180°, магнитное соединение становится антиферромагнетиком (АФМ). Суперобмен с валентным углом 90° соответствует слабому ферромагнитному (ФМ) взаимодействию между спинами соседних атомов.

Механизм суперобмена между орбиталями Cr-3d через орбиталь серы S-3p в $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ можно представить следующей схемой (рис. 9)

Атомы примеси орбиталей Cr-3d могут переносить три неспаренных электрона со спином вверх (спин электрона в состоянии "вверх") через орбиталь S-3p при сверхобменном взаимодействии в TIIn_{1-x}Cr_xS₂. Эти неспаренные электроны на 3d-орбиталях между двумя атомами Cr могут обмениваться через 3p-орбитали со спином вниз (спин электрона в нижнем состоянии) соседних атомов серы (рис. 9).

Таким образом, сверхобменное взаимодействие орбиталей примеси Cr-3*d* через орбиталь S-3*p* в полупроводнике $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ позволяет сделать следующий вывод. При этом увеличивается доля 3*p*-электронов со спином вниз атомов серы и по-являются магнитные свойства в материале.



Рис. 9. Схема суперобменного взаимодействия между орбиталями примеси Cr-3d через орбиталь S-3pв $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$.

3.2. Термодинамические расчеты свойств

Современные представления об устойчивости соединений основаны на представлении о коллективном эффекте межатомных взаимодействий в сплавах. Описанию, изучению и теоретическому обоснованию фазовых и структурных превращений в сплавах на основе Tl–In–S, как указано во введении, посвящено не так много работ. Эти данные не позволяют выбрать критерии, которые могут помочь в выборе оптимальной схемы легирования, количества и типа легирующего элемента для определения границы области гомогенности тройных твердых растворов на основе TlInS₂. Кроме того, они также не позволяют оценить, какие позиции в решетке TlInS₂ предпочитают занимать атомы легирующего элемента.

Учитывая вышеизложенное, представляется актуальным изучить общие закономерности влияния легирующего элемента (М) на фазовые превращения в сплавах Tl–In–S–M. Для этого важен анализ физико-химического взаимодействия элементов, в частности в системе Tl–In–S–Cr, с использованием фазовых диаграмм многокомпонентных сплавов, диаграмм фазовых превращений граничных и внутренних разрезов, расчет термодинамических характеристик и кристаллохимических параметров легирующих элементов. Такой подход позволяет получить информацию о влиянии легирования примесным компонентом в сплавах на основе TIInS₂. Ранее с помощью этого подхода нами была установлена связь между стабильностью области гомогенности Tl–In–S–M и характером замещения легирующими элементами позиций In и/или Tl в соединении TIInS₂. Для учета влияния легирования использовались данные о положении элементов в таблице Менделеева, размерах атомов в чистых металлах и их внешней электронной конфигурации.

Термодинамические параметры (энтальпия $(\Delta_f H_{298}^0)$, свободная энергия $(\Delta_f G_{298}^0)$ и энтропия образования $(\Delta_f S_{298}^0)$ ТШп_{1-х}Сг_xS₂ (x = 0.005-0.01) определены расчетным путем на основе термодинамических параметров бинарных сульфидов [32] тройной системы Tl–In–S и Cr₂S₃. Температура плавления и мольные стандартные термодинамические параметры сульфидов таллия, индия и хрома приведены в табл. 1.

В расчетах мы предполагали, что примесь хрома находится в степени окисления +3 в TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Кроме того, предполагалось, что Cr⁺³ частично замещает In⁺³ в решетке TlInS₂ [3–6]. Фазовые диаграммы систем Tl–S [33–36], In–S [34–37], Tl–In [39] и Tl₂S–In₂S₃ [40] были использованы для определения фазового равновесия Tl–In–S в твердое состояние.

В системе Tl–S образуются пять бинарных сульфидов; фазы Tl₂S и TlS плавятся конгруэнтно при 727 и 506 K соответственно. Соединения Tl_4S_3 , TlS₂ и Tl₂S₅ плавятся инконгруэнтно (со скрытым максимумом) при 547, 418 и 372 K.

В системе In–S образуются четыре бинарных сульфида, In_2S_3 плавится конгруэнтно при 1363 K, а остальные три – In_3S_4 , In_6S_7 и InS – плавятся инконгруэнтно при 1125, 1053 и 956 K соответственно.

Термодинамические параметры (ΔZ) TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005, 0.01) рассчитывали с учетом парциальной энтальпии и свободной энергии образования Tl₂S, In₂S₃ и Cr₂S₃ по формуле [41]:

$$\Delta Z (\text{TIIn}_{1-x} \text{Cr}_x \text{S}_2) = \Delta Z (\text{TIIn}_{2}\text{S}_2) + x [\Delta Z (0.5 \text{Cr}_2 \text{S}_3) - \Delta Z (0.5 \text{In}_2 \text{S}_3)].$$
(28)

Полученные данные сведены в табл. 2. Рассчитанные термодинамические функции образования $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ мало отличались от данных $TlInS_2$.

С учетом вклада "легирующей составляющей" энергия образования $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ при нулевой

температуре была рассчитана методом DFT GGA по формуле (6). Рассчитанные методом DFT значения $\Delta_f H$ для твердых растворов TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.001-0.005) ($\Delta_f H \approx -223$ кДж/моль) превышают термодинамически рассчи-танные значения (табл. 2). Этот результат согласуется с рассчитанным

Соединение	T _m , K	$-\Delta_{f}H^{0}_{298}$	$-\Delta_{\!f}G^0_{298}$	$\Delta_{f}S_{298}^{0},$
		кДж/г-ат		Дж/(К1-а1)
Tl ₂ S	727 [33] CM	30.4 ± 1.0 [34] 29.3 ± 1.0 [35] 30.4 ± 1.0 [36]	$\begin{array}{c} 30.1 \pm 0.8 \; [33] \\ 29.3 \pm 0.8 \; [35] \\ 30.3 \pm 0.8 \; [36] \end{array}$	$\begin{array}{c} -1.01 \pm 0.1 \\ -0.10 \pm 0.1 \\ -0.50 \pm 0.1 \end{array}$
Tl_4S_3	547 [33] IM	28.2 ± 0.9 [34]	29.5 ± 0.9 [33]	6.88 ± 0.5
TIS	506 [33] CM	$\begin{array}{c} 26.4 \pm 0.5 \ [34] \\ 26.1 \pm 0.5 \ [36] \end{array}$	$\begin{array}{c} 25.6 \pm 0.5 \ [33] \\ 25.8 \pm 0.5 \ [36] \end{array}$	$\begin{array}{c} -2.68 \pm 0.2 \\ -1.01 \pm 0.1 \end{array}$
TlS ₂	418 [33] IM	15.9 ± 0.4 [34]	17.3 ± 0.5 [33]	4.69 ± 0.4
Tl_2S_5	372 [33] IM	14.2 ± 0.5 [34]	14.8 ± 0.8 [33]	2.01 ± 0.1
In ₂ S ₃	1363 [37] CM	70.3 ± 5 [35]	67.44 ± 4 [35]	-9.60 ± 0.8
In ₃ S ₄	1125 [37] IM	67.5 ± 5 [35]	64.7 ± 4 [353]	-9.4 ± 0.8
In_6S_7	1053 [37] IM	61.5 ± 5	57.5 ± 4	-13.4 ± 0.1
InS	956 [37] IM	54.4 ±4 [34] 53.7 ± 4 [36]	49.1 ± 3 [36]	-17.78 ± 0.1
Cr ₂ S ₃	1252 IM	334.7 ± 5 [38]	336.4 ± 2 [38]	5.72 ± 0.5

Таблица 1. Температура плавления и стандартные термодинамические параметры бинарных сульфидов таллия, индия и хрома. Конгруэнтное плавление – СМ, инконгруэнтное плавление – ІМ

нами значением $\Delta_f H = -237$ кДж/моль нелегированного TlInS₂ [6].

легирующими элементами позиций In и/или Tl в соединении TlInS $_2.$

Хорошее согласие теоретически рассчитанных значений $\Delta_f H$ (TIIn_{1-x}Cr_xS₂) x = 0.005-0.01 (181–185 кДж/моль) с экспериментальными данными (табл. 2) свидетельствует о надежности использования термодинамического метода для расчета $\Delta_f H$.

Закономерности многофакторного взаимодействия соединений с легирующими элементами зависят от различных факторов многокомпонентной системы. При этом необходимо учитывать растворение атомов примеси в соединении и характер межатомных взаимодействий с другими фазами системы.

В многокомпонентной системе Tl-In-S-Cr такими факторами могут быть, в частности, размерные и электрохимические параметры. Другими словами, многофакторное влияние на свойства в многокомпонентной системе Tl-In-S-Cr обусловлено соотношением размеров атомов и различием (или сходством) электронного строения Tl, In, S и Cr, искажения и возмущения при замене основных атомов легирующими атомами других размеров. Размерные и электрохимические факторы могут влиять 1) на характер смешанной межатомной связи (ковалентной, ионной и металлической); 2) на образование вторичных фаз помимо тройных соединений, на размеры областей гомогенности фаз Tl-In-S; 3) на характер замещения

Таллий, индий и сера сильно различаются по размерам ($r_{In} = 166$, $r_{Tl} = 171$ и $r_S = 127$ пм) и принадлежат к разным группам. In – металл пятого периода, Tl – металл шестого периода, a S – неметалл третьего периода химических элементов таблицы Менделеева. Различна и конфигурация их валентных электронов: In – [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$; Tl – [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10} 6s^2 6p^1$; S – [Ne] $3s^23p^4$. Хром – металл четвертого периода. Электронная конфигурация Cr имеет неполную 3d-электронную оболочку, расположенную позади внешней 3p-оболочки. Cr – [Ar] $3d^54s^1$. Таким образом, характер замещения атомами Cr легирующего элемента подрешеток In и/или Tl в соединении TIInS₂ зависит от взаимосвязи более чем одного параметра или фактора.

Таблица 2. Стандартные мольные термодинамические функции образования кристаллов $TlInS_2$ и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$

Соединение	$-\Delta_{f}H_{298}^{0}$	$-\Delta_{\!f}G^0_{298}$	$\Delta S_{298}^0,$		
, ,	кДж/	Дж/(К·моль)			
TlInS ₂	181.35 ± 7.5 [40, ЭДС]	167.8 ± 1 [40, ЭДС]	-45.3 ± 3		
$TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ x = 0.005	181	168	-46		
$TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ x = 0.01	185	168	-46		

T1 298 K $1 - \text{Tl}_4 \ln_2 S_5$ $2 - \text{TllnS}_2$ $3 - \text{Tlln}_3\text{S}_5$ Tl_2S $4 - \text{Tlln}_5\text{S}_8$ Tl₄Sa T1S Tl_2S_3 TIS2 Tl_2S_5 ln_6S_7 \ln_3S_5 \ln_2S_3 \ln_3S_4 S lnS ln

Рис. 10. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы Tl–In–S при 298 К.

Для установления общих закономерностей взаимодействия легирующего элемента хрома с неполной 3*d*-оболочкой с соединением $TlInS_2$ необходимо обоснованно выбрать и оптимизировать схему легирования. В связи с этим необходимы экспериментальные данные для определения области существования и областей гомогенности фаз на основе $TlInS_2$ с легирующими элементами. Для представления о природе взаимодействия компонентов и практическом применении системы Tl-In-Sнеобходимо знать диаграмму ее состояния. Экспериментальное построение диаграмм состояния многокомпонентных систем трудоемко. Поэтому для практических целей часто используют изотермические разрезы с инвариантными точками



Рис. 11. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlIn_{1-x}Cr_xS2: x = 0.005 (*1*) и 0.001 (*2*); T = 298 K.

и областями распределения твердых растворов на основе компонентов многокомпонентной системы.

Проведенные термодинамические расчеты граничных бинарных и тройных сечений диаграммы состояния Tl–In–S позволили определить характер фазового равновесия, фазовую устойчивость и области существования фаз, в частности на основе TlInS₂, в многокомпонентной системе в твердом состоянии.

Данные для бинарных и тройных сульфидных фаз позволили триангулировать систему Tl–In–S в твердом состоянии (рис. 10).

Таким образом, на основе термодинамических параметров и фазовых диаграмм бинарных сульфидов и квазибинарного разреза $Tl_2S-In_2S_3$ определены стабильные коноды в тройной системе Tl-In-Sпри 298 К. Из расчетных параметров $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x = 0.005 и 0.01) следует, что легирование Cr^{+3} не нарушает термодинамическую стабильность $TlInS_2$.

3.3. Диэлектрические свойства

Ниже приведены результаты исследования диэлектрических свойств выращенных монокристаллов TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005, 0.01) с моноклинной структурой, измеренных при температуре 298 К. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ε) образцов TIIn_{1-x}Cr_xS₂ представлены на рис. 11.

Сравнение данных показывает, что, если в образце $TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ значение ε мало меняется в зависимости от частоты ($\varepsilon = 14.0-16.2$), то в $TIIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ изменение ε больше (кривые 1 и 2, рис. 11). Увеличение концентрации примеси хрома в образцах $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ от x = 0.005 до 0.01 приводит к существенному уменьшению (в 4 раза в высокочастотной области) диэлектрической проницаемости



Рис. 12. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tgð в монокристаллах $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$: x = 0.005 (*I*) и 0.01 (*2*); T = 298 K.

образцов (рис. 11). Монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристаллов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ с ростом частоты (кривые *1* и *2*) свидетельствует о релаксационной дисперсии.

В чистом монокристалле TIInS₂ с моноклинной структурой (a = 10.9017, b = 10.9412, c = 15.1809 Å, Z = 16) существенной дисперсии ε не наблюдалось во всем исследованном нами диапазоне частот. Эти данные хорошо согласуются с нашими предыдущими результатами для нелегированного кристалла TIInS₂ [2, 3].

Значения тангенса угла диэлектрических потерь tgб в монокристаллах $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ существенно превышали значения tgб в $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ (рис. 12). Кроме того, в отличие от чистых кристаллов $TlInS_2$, на частотной зависимости tgб легированных хромом $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ наблюдаются максимумы. Это подтверждает наличие релаксационных потерь в $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ [3, 4].

На рис. 13 приведена частотная зависимость коэффициента диэлектрических потерь ($\varepsilon'' = \varepsilon \cdot tg\delta$) для монокристаллов TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Видно, что увеличение концентрации примеси хрома в кристаллах TlIn_{1-x}Cr_xS₂ приводит к увеличению ε'' и к более существенной частотной дисперсии (кривая 2, рис. 13).

3.4. АС-проводимость

Ниже приведены результаты исследования электрических свойств монокристаллов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (*x* = 0.005, 0.01), измеренных на переменном токе (ас-проводимость).

На рис. 14 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ при T = 298 К. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость $\sigma_{ac}(f)$ для монокристалла TlInS_2 (кривая 3). В частотной области $f = 10^5 - 10^6$ Гц



Рис. 13. Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε'' образцов TlIn_{1-x}Cr_xS₂: x = 0.005 (1) и 0.01 (2); T = 298 K.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

ас-проводимость TIInS₂ изменялась по закону $\sigma_{\rm ac} \sim f^{0.8}$, а при $f \ge 10^7$ Гц наблюдался суперлинейный участок зависимости $\sigma_{\rm ac}(f)$.

Дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$. Дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$ образца TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ от 5 × 10⁴ до 1.6·10⁶ Гц подчинялась закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а затем наклон кривой увеличивался и при $f \ge 2.5 \times 10^7$ Гц сменялся суперлинейным участком. Т.е. легирование монокристалла TIInS₂ хромом (x = 0.005) приводило к удлинению участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ и смещению точки перехода к суперлинейной области в сторону более высоких частот. А при более высокой концентрации хрома в кристаллах TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.01) во всей изученной области частот от 5 × 10⁴ до 3.5 × 10⁷ Гц наблюдался только закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$.

Экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ соответствует прыжковой модели переноса заряда. Такой перенос в твердых телах обусловлен перескоками носителей заряда между состояниями, локализованными в запрещенной зоне [3–6,42]. Это могут быть состояния, локализованные вблизи краев разрешенных зон, или состояния, локализованные вблизи краев разрешенных зон, или состояния, локализованные вблизи уровня Ферми. Проводимость через состояния вблизи уровня Ферми обычно преобладает над проводимостью через состояния вблизи краев разрешенных зон полупроводников. Поэтому полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ соответствует прыжковому механизму переноса заряда между состояниями, локализованными вблизи уровня Ферми. Для прыжкового механизма переноса заряда в твердых телах справедлива формула [43]:

$$\sigma_{\rm ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k_{\rm B} T N_{\rm F}^2 a_{\rm loc}^5 f \left[\ln\left(\frac{\nu_{\rm ph}}{f}\right) \right]^4 \qquad (29)$$

где e – заряд электрона, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, T – температура, $N_{\rm F}$ – плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, $a_{\rm loc}$ =



Рис. 14. Частотная зависимость ас-проводимости монокристаллов TlIn_{1-x}Cr_xS₂: x = 0.005 (*1*), 0.01 (*2*) и 0 (*3*); T = 298 K.

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

Из формулы (29) следует, что при $f << v_{ph}$ зависимость $\sigma_{ac}(f)$ пропорциональна $f^{0.8}$. На основании экспериментальных значений $\sigma_{ac}(f)$ и по формуле (29) мы рассчитали плотность локализованных состояний $N_{\rm F}$ на уровне Ферми образцов TlIn_{1-x}Cr_xS₂. Для монокристаллов TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ и TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂ расчетные значения $N_{\rm F}$ составили 7.9 × 10¹⁸ и 1.47 × 10¹⁹ эВ⁻¹·см⁻³, соответственно. При вычислении $N_{\rm F}$ для радиуса локализации образцов TlIn_{1-x}Cr_xS₂ мы принимали значение $a_{\rm loc} =$ = 14 Å [2]. Значение v_{ph} для TlInS₂ составляло около 10¹² Гц [3].

Среднее расстояние прыжка (R) по теории прыжковой проводимости на переменном токе можно определить по формуле [42]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{\nu_{ph}}{f_{ave}} \right)$$
(30)

где 1 / $f_{ave} = \tau$ – среднее время прыжков.

Среднее время прыжков в монокристаллах TIIn_{1-x}Cr_xS₂ составов x = 0.005 и 0.01 составило 1.2 мкс и 0.057 мкс соответственно. Величину f_{ave} определяли как среднюю частоту, при которой имеет место закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Среднее расстояние прыжков R, рассчитанное по формуле (30), в монокристаллах TIIn_{1-x}Cr_xS₂ составов x = 0.005 и 0.01 составило 99 и 77 Å соответственно. Эти значения R в 5.5–7 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в TIIn_{1-x}Cr_xS₂. В диапазоне частот, в котором в кристаллах соблюдается закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, расстояние прыжков уменьшается с ростом частоты. Это соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной скачка.

На высоких частотах обнаружен сверхлинейный характер частотной зависимости ас-проводимости образцов $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$. Эту зависимость можно связать с переходом ас-проводимости с переменной длиной прыжка (зависящей от частоты) к проводимости с оптимальной длиной прыжка (не зависящей от частоты).

По формуле [42]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_{\rm F}} \tag{31}$$

мы оценили энергетический разброс состояний, локализованных вблизи уровня Ферми. Полученные значения ΔE для TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ и TIIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂ составили 6 × 10⁻² эВ и 7 × 10⁻² эВ соответственно. Концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость, определенная по формуле: $N_t = N_F \cdot \Delta E$, составила 4.8 × 10¹⁷ см⁻³ в TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ и 10¹⁸ см⁻³ в TIIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂.



Рис. 15. Рассчитанные нами зависимости параметров локализованных состояний $N_{\rm F}$, R, τ и ΔE от состава монокристаллов TIIn_{1-x}Cr_xS₂.

На рис. 15 представлены для сравнения зависимости рассчитанных нами параметров $N_{\rm F}$, R, τ и ΔE от состава монокристаллов ${\rm TIIn}_{1-x}{\rm Cr}_{\rm x}{\rm S}_2$. Из этих зависимостей видно, что с увеличением концентрации примеси хрома в кристаллах ${\rm TIIn}_{1-x}{\rm Cr}_{\rm x}{\rm S}_2$ плотность состояний $N_{\rm F}$, локализованных вблизи уровня Ферми, и их энергетический разброс ΔE увеличиваются, а среднее время τ и расстояние прыжков R уменьшаются.

3.5. Дозиметрические характеристики

Переходы из возбужденного состояния в нормальное состояние на уровне энергии электронной оболочки атомов и молекул вещества могут генерировать фотоны ультрафиолетового или видимого света. То есть такие переходы между фундаментальными энергетическими уровнями частиц могут порождать фотоны [44].

Другими словами, рентгеновские лучи возникают в электронных полях, окружающих ядро вещества. Атомы и молекулы вещества излучают рентгеновские лучи, когда электроны падают из оболочки с более высокой энергией (пространства вокруг ядра) в оболочку с более низкой энергией.

Полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения очень чувствительны к излучению. Они позволяют регистрировать один вид излучения на фоне другого. Кроме того, к преимуществам полупроводниковых детекторов относятся следующие: высокое энергетическое и временное разрешение, малые габариты и масса, высокая механическая прочность, низкое напряжение питания и малое энергопотребление, технологичность и относительно невысокая стоимость для массового производства.

С целью определения степени чувствительности полупроводниковых материалов $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ к рентгеновскому излучению нами были проведены



Рис. 16. Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристаллов TlInS₂ (a) и TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ (б) при различных ускоряющих напряжениях на трубке V_a , кэВ: 25 (1), 30 (2), 35 (3), 40 (4), 45 (5), 50 (6). T = 298 K.



Рис. 17. Рентгенамперные характеристики монокристаллов TIInS₂ (a) и TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ (б) при различных ускоряющих напряжениях на трубке V_a , кэВ: 25 (1), 30 (2), 35 (3), 40 (4), 45 (5), 50 (6). T = 298 K.

исследования. Изучена зависимость коэффициента рентгеновской чувствительности (K) от мощности дозы (E) для монокристаллов $\text{Tlln}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ при различной жесткости рентгеновского излучения (V_a). Полученные зависимости рентгеноэлектрических свойств оптимального состава $\text{Tlln}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$ с моноклинной структурой представлены на рис. 16.

При определении рентгеновских дозиметрических характеристик напряженность внешнего постоянного электрического поля, приложенного к кристаллам TIInS₂ и TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂, была одинаковой и составляла F = 700 B/см. Анализ полученных результатов показал, что коэффициент рентгеновской чувствительности (K) кристалла TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ закономерно снижается с увеличением мощности дозы E и ускоряющего напряжения V_a на рентгеновской трубке.

Сравнение зависимостей K(E) на рис. 16 а, б показывает, что введение примеси хрома в решетку TlInS₂ приводит к значительному увеличению коэффициента рентгеновской чувствительности кристалла TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂.

Таким образом, если в TlInS₂ значения коэффициента K находились в диапазоне 2.4 × 10⁻¹³ – 7.8 ×

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

× 10⁻¹² (А · мин)/(В · Р), то в легированном кристалле TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ K = 1.8 × 10⁻¹² – 2 × 10⁻¹¹ (А · мин)/ (В · Р).

В области малых доз (например, при E = 0.75 Р/мин) "мягкого" рентгеновского излучения (при $V_a = 25$ кэВ) отношение коэффициентов К после и до введения хрома составило 2.6. А в области высоких доз (например, при E = 78.05 Р/мин) "жесткого" рентгеновского излучения (при $V_a = 50$ кэВ) это отношение было 7.5.

Другой важной характеристикой рентгеноэлектрических свойств материала являются рентгенамперные характеристики. На рис. 17 показаны зависимости рентгенотока от мощности дозы облучения в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ при различной жесткости рентгеновских лучей.

Из рис. 17 видно, что зависимость стационарного рентгеновского тока от мощности дозы носит степенной характер:

$$\Delta I_{\rm R} = \Delta I_{E,0} = I_E - I_0 \sim {\rm E}^{\alpha} \tag{32}$$

где α — показатель степени. Установлено, что показатель степени α изменялся от 0.5 до 1.0 при мощности дозы в диапазоне 7.0-78.05 Р/мин.

выводы

Точность современных методов расчета свойств многокомпонентных систем на основе теории функционала плотности (DFT) продолжает улучшаться, а увеличение вычислительной мощности позволит сравнивать свойства материалов для конкретных приложений.

Для прогнозирования и определения свойств функциональных материалов на примере 2D-полупроводника $Tlln_{1-x}Cr_xS_2$ с моноклинной структурой был использован метод DFT расчета зонных характеристик. Закономерности поведения электронов в таких слоистых материалах позволили рассчитать прикладные характеристики $Tlln_{1-x}Cr_xS_2$ для целевого применения. В $Tlln_{1-x}Cr_xS_2$ зонные характеристики и магнитные свойства рассчитаны методом DFT с учетом спин-орбитального вклада в полную энергию.

Влияние примеси хрома на свойства TlIn_{1-x}Cr_xS₂ связано с изменением областей запрещенных энергетических состояний, расположенных между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости материала. С учетом спин-орбитальных взаимодействий рассчитанная зонная структура сверхъячейки TlIn_{1-x}Cr_xS₂ характеризуется прямой запрещенной зоной. Например, для TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0,005) получено значение $E_g = 1.82$ эВ. Эта величина E_g существенно ниже наших экспериментальных данных $E_g = 2.33$ эВ для TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005).

Полный магнитный момент в TIIn_{1-x}Cr_xS₂ меньше магнитного момента примесного атома Cr. Например, для TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005) расчетное значение составляет 3.003 μ_B (функционал SGGA-PBE DFT). Локальный магнитный момент только примесного атома Cr составляет 3.944 μ_B , что согласуется со значением 3.873 μ_B , оцененным по электронной спиновой формуле. Улучшение магнитных свойств при легировании хромом может быть обусловлено взаимодействием примесных орбиталей Cr-3*d* через орбиталь S-3*p* в TIIn_{1-x}Cr_xS₂. Нано- и монокристаллы TIIn_{1-x}Cr_xS₂ с такими улучшенными магнитными свойствами могут быть полезны для приложений в спинтронике и оптоэлектронике.

Расчеты DFT, предсказывающие структурные характеристики $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$, также подтверждены экспериментально. Однако заметные погрешности в расчетных значениях энергетической щели и ограничения DFT для дизайна материалов требуют корректировок при выборе функционала электронной плотности.

Путем расчета и анализа стандартных термодинамических функций, а также с учетом фазовых диаграмм граничных бинарных сульфидов и внутреннего квазибинарного разреза Tl₂S-In₂S₃ определены устойчивые разрезы между компонентами в системе Tl-In-S. Из рассчитанных термодинамических параметров и построенного изотермического сечения фазовой диаграммы системы Tl-In-S следует, что легирование Cr⁺³ не нарушает термодинамическую стабильность материалов на основе TlInS₂ при 298 К. Другими словами, построенный изотермический разрез Tl-In-S на основе термодинамических расчетов граничных бинарных и тройных разрезов позволяет установить: характер фазового равновесия, фазовую устойчивость и границы области существования фаз, в частности на основе TlInS₂, в твердом состоянии.

В системе Tl–In–S, в частности, соединение TlInS₂ с моноклинной структурой занимает на диаграмме очень малую область гомогенности. Установлено, что рассчитанные значения энергии образования фазы TlInS₂ в твердом состоянии соответствуют экспериментальным данным: $\Delta_f H(\text{TlInS}_2) = -181 \text{ кДж/моль} (\text{тер-модинамический расчет}), \Delta_f H_{298}^0 (\text{TlInS}_2) = -181.35 \pm 7.5 \text{ кДж/моль} (эксперимент).$

Монокристаллы TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0, 0.005, 0.01), выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера, имели моноклинную структуру. Монокристаллы TlIn_{1-x}Cr_xS₂ имели однофазную слоистую структуру; следов вторичной фазы, связанной с примесью Cr или его соединениями, обнаружено не было. В такой структуре TlIn_{1-x}Cr_xS₂ смещение положения основных дифракционных пиков TlInS₂ на рентгенограммах не меняется с увеличением концентрации легирования Cr (x = 0-0.01). Исследования влияния концентрации легирующего компонента Cr на параметры кристаллической структуры, диэлектрические, электрические и рентгенодозиметрические характеристики $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ показали следующее.

Частотные зависимости диэлектрических функций и проводимости (σ_{ac}) поперек слоев монокристаллических образцов TIIn_{1-x}Cr_xS₂ в переменных электрических полях измерены в диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц при 298 К.

С ростом концентрации легирующей примеси хрома (*x*) в монокристаллах $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ действительная составляющая (ε) комплексной диэлектрической проницаемости уменьшается, а ее мнимая часть (ε ") и тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ) увеличиваются.

Зависимость проводимости TlIn_{1-x}Cr_xS₂ на переменном токе от частоты позволила установить закономерность вида $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Это позволило применить модель Мотта для прыжкового механизма переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми, и рассчитать основные физические параметры TlIn_{1-x}Cr_xS₂.

Используя положения модели прыжковой проводимости и экспериментальные данные, были рассчитаны следующие физические параметры образцов TIIn_{1-x}Cr_xS₂. Для монокристаллов TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S₂ и TIIn_{0.995}Cr_{0.01}S₂ рассчитаны плотность ($N_{\rm F} = 7.9 \times 10^{18}$ и 1.47 $\times 10^{19}$ эВ⁻¹·см⁻³) и энергетический разброс состояний в окрестности уровня Ферми ($\Delta E = 6 \times 10^{-2}$ и 7 $\times 10^{-2}$ эВ), среднее время ($\tau = 1.2$ и 0.057 мкс) и расстояние прыжков (R = 99 и 77 Å), соответственно.

Установлено, что с увеличением концентрации легирующей примеси хрома (x) в кристаллах $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ проводимость на переменном токе увеличивается. Нано- и монокристаллы $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ с такими улучшенными магнитными свойствами могут быть полезны для приложений в наноэлектронике.

Установлено, что монокристаллы $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ очень чувствительны к рентгеновскому излучению. Например, отношение коэффициентов рентгеновской чувствительности $TIInS_2$ после и до легирования хромом составляет 2.6 в области малых доз (E = 0.75 Р/мин) "мягкого" рентгеновского излучения ($V_a = 25$ кэВ). В области высоких доз (E = 78.05 Р/мин) "жесткого" рентгеновского излучения ($V_a = 50$ кэВ) это отношение составляло 7.5.

Эксперименты показали, что зависимость установившегося рентгеновского тока от мощности дозы (0.75–78.05 Р/мин) в монокристаллах $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ при различных ускоряющих напряжениях на рентгеновской трубке ($V_a = 25-50$ кэВ) имеет степенной характер: $\Delta I_R \sim E^{\alpha}$ (показатель степени α изменялся от 0.5 до 1.0) при 298 К.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

Полученные данные по регистрации дозиметрической информации с использованием материала $Tlln_{1-x}Cr_xS_2$ могут быть использованы для изготовления неохлаждаемых полупроводниковых детекторов ионизирующего излучения, работающих при комнатной температуре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EİFBGM-4-RFTFl/2017–21/05/l-М-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18–57–06001 № Аз_а, 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мустафаева С. Н., Алиев В. А., Асадов М. М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS₂ и TlInS₂ // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 4. С. 612 – 615.
- 2. Мустафаева С. Н., Асадов М. М., Рамазанзаде В. А. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе монокристаллов TlInS₂ // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. № 1. С. 14–18.
- Mustafaeva S. N., Asadov M. M. Effect of chemical composition of TlIn_{1-x}Er_xS₂ (0 ≤ x ≤ 0.01) crystals on their dielectric characteristics and the parameters of localized states // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. No. 11. P. 1999–2004. https://doi.org/10.1134/S1063783419110246
- Mustafaeva S. N., Asadov M. M., Huseynova S. S., Hasanov N. Z., Lukichev V. F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of TIInS₂:Sn single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 6. P. 617–627. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299
- 5. *Мустафаева* С. *Н., Асадов* С. *М., Гусейнова* С. С. Ab initio расчет структуры и частотные зависимости диэлектрических свойств новых полупроводников Tlln_{1-x}Tm_xS₂ (*x* = 0.001 и 0.005) // Физика твердого тела. 2024. Т. 66. № 4. С. 542-549. https://doi.org/10.61011/FTT.2024.04.57789.8
- 6. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Huseinova S. S., Lukichev V. F. Simulation of Electronic Properties, Enthalpy of Formation, and Dielectric Characteristics of Yb-Doped Single Crystal TIInS₂ // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98. No. 1. P. 1–8. https://doi.org/10.1134/S0036024424010023
- 7. *Gasanly N. M.* Low temperature absorption edge and photoluminescence study in $TIIn(Se_{1-x}S_x)_2$ layered

mixed crystals // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 530. P. 82–85.

https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.042

8. El-Nahass M. M., Ali H. A. M., Abu-Samaha F. S. H. Optical characteristics of Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS₂ single crystals // Physica B: Condensed Matter. 2013 V. 415. P. 57–61.

https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.036

- Delice S., Gasanly N. M. Defect characterization in neodymium doped thallium indium disulfide crystals by thermoluminescence measurements // Physica B: Condensed Matter. 2016. V. 499. P. 44–48. http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.006
- Seyidov M. Yu., Mikailzade F. A., Suleymanov R. A., Aliyeva V. B., Mammadov T. G., Sharifov G. M. Polarization switching in undoped and La-doped TlInS₂ ferroelectric-semiconductors // Physica B: Condensed Matter. 2017 V. 526. P. 45–53. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.003
- 11. Tashmetov M. Yu., Khallokov F. K., Ismatov N. B., Umarov S. Kh. Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a TIIn_{1-x} Cr_xS_2 crystal with x = 0.01 // Uzbek Journal of Physics. 2023. V. 23. No. 4. P. 51–56. https//doi.org/10.52304/.v23i4.289
- Khallokov F. K., Imanova G. T., Umarov S. Kh., Tashmetov M. Yu., Gasanov N. Z., Esanov Z. U., Bekpulatov I. R. Influence of electron irradiation on the band gap and microhardness of TIInS₂, TIInSSe and TIIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂ single crystals // Materials Research Innovations. 2004. P. 1–5. https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2363583
- Okumus E., Tokdemir Ö.S, Chumakov Y. M. Identification of Mn dopant in the structure of TlInS₂ layered semiconductor // Materials Research Express. 2019. V. 6. No. 5. P. 056110. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab063e
- Mikailov F. A., Rameev B. Z., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B. Electron paramagnetic resonance investigation of Fe³⁺ doped TIInS₂ single crystal // Solid State Communications. 2005. V. 35. No. 1-2. P. 114–118. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.043
- Huang Z., Peng X., Yang H., He C., Xue L., Hao G., Zhang C., Liu W., Qi X., Zhong J. The structural, electronic and magnetic properties of bi-layered MoS₂ with transition-metals doped in the interlayer // RSC Advances. 2013. V. 3. No. 31. P. 12939–12943. https://doi.org/10.1039/C3RA41490F
- 16. Ali R., Hanif M., Shah S.A.B. Abbas S. Z., Karim M. R. A., Arshad M., Ahmad S. H. A. Effect of chromium-doping on structure and opto-electronics properties of nanostructured indium tin oxide thin films // Applied Physics A. 2022. V. 128. No. 508. P. 1–6 https://doi.org/10.1007/s00339-022-05639-1
- 17. Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F. Ab Initio calculations of the electronic properties and the transport phenomena in graphene

materials // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. No 11. P. 2224–2231. https://doi.org/10.1134/S1063783420110037

 Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F., Tagiev D. B. Ab Initio modeling of the effect of the position and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // Physics of the Solid State. 2021. V. 63. No. 5. P. 797–806.

https://doi.org/10.1134/S1063783421050036.

- Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F. Simulation of supercell defect structure and transfer phenomena in TIInTe2 // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No. 1. P. 21–31. https://doi.org/10.1134/S1063739722700196
- Asadov M. M., Mammadova S. O., Guseinova S. S., Mustafaeva S. N., Lukichev V. F. Simulation of the adsorption and diffusion of lithium atoms on defective graphene for a Li-ion battery // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185. https://doi.org/10.1134/S1063739723700336
- Asadov M. M., Mammadova S. O., Mustafaeva S. N., Huseynova S. S., Lukichev V. F. Modeling of the electronic properties of M-doped supercells Li₄Ti₅O₁₂-M (M = Zr, Nb) with a monoclinic structure for lithiumlon batteries // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No. 1. P. 1–13. https://doi.org/10.1134/S1063739723600127
- Asadov M. M., Huseinova S. S., Mustafaeva S. N., Mammadova S. O., Lukichev V. F. Simulation of the physical-chemical and electronic properties of lithium-containing 4H–SiC and binary phases of the Si–C–Li system // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No. 1. P. 14–34.

https://doi.org/10.1134/S1063739723600097

- 23. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T. X-ray dosimetric characteristics of AgGaS₂ single crystals grown by chemical vapor transport // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No. 5. P. 457–461. https://doi.org/10.1134/S0020168517050028
- Asadov, S. M., Mustafaeva, S. N., Guseinov, D. T., Kelbaliev K. I. Dependence of the X-ray dosimetric parameters of AgGaS_{2x}Se_{2-2x} single crystals on their composition // Technical Physics. 2018. V. 63. No. 4. P. 546-550.

https://doi.org/10.1134/S1063784218040047

- 25. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T., Kelbaliev K. I., Lukichev V. F. Dependence of the X-ray Sensitivity of AgGaS₂ Single Crystals on Faces (001) and (100) on Dose and Hardness of Radiation // Russian Microelectronics. 2022. V. 51. No. 3. P. 117–125. https://doi.org/10.1134/S1063739722030027
- Vuckovic S., Song S., Kozlowski J., Sim E., Burke K. Density functional analysis: The theory of densitycorrected DFT // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. V. 15. P. 1–30. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00826.
- 27. Holzer C., Franzke Y. J., Pausch A. Current density functional framework for spin-orbit coupling //

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

534

P. 204102-16.

https://doi.org/10.1063/5.0122394

28. Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F. Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in Zn₁, Cu₂O with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 5. P. 528-539.

https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.270

- 29. Babuka T., Gomonnaic O. O., Glukhova K. E., Kharkhalisa L. Yu., Sznajdere M., Zahn D.R.T. Electronic and Optical Properties of the TlInS₂ Crystal: Theoretical and Experimental Studies // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. No. 4. P. 640-644. https://doi.org/ 10.12693/APhysPolA.136.640
- 30. Asadov M. M., Mammadova S. O., Huseinova S. S., Mustafaeva S. N., Lukichev V. F. Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the Ti₂Sb compound doped with lithium // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 11. P. 1594-1609. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395
- 31. Alekperov O. Z., Ibragimov G. B., Axundov I. A Growth of orthorhombic and tetragonal modifications of TlInS₂ from its monoclinic phase // Physica Status Solidi C. 2009. Vol. 6. No. 5. P. 981–984. https://doi.org/10.1002/pssc.200881191
- 32. Mills K.C. Thermodynamic Data for Sulphides, Selenides and Tellurides, NPL, Teddington. John Wiley & Sons, Incorporated, 1974. ISBN 9780470606551.845 p.
- 33. Vasiliev V. P., Minaev V. S. TI-S phase diagram, structure and thermodynamic Properties // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. No. 6. P. 1299-1305.

- The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 157. 34. Vasiliev V. P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II-VI and III-VI Phases // Inorganic Materials. 2007. V. 43. No. 2. P. 115-124. https://doi.org/10.1134/S0020168507020045
 - 35. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tky. pl?show=welcome.html/welcome.html
 - 36. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, 1993. 363 p. ISBN 9780080418896
 - 37. Okamoto, H. In-S (Indium-Sulfur). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2013. V. 34. P. 149-150. https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7
 - 38. Waldner P., Sitte W. Thermodynamic modeling of the Cr–S system // International Journal of Materials Research. 2011. V. 102. No. 10. P. 1216-1225. https://doi:10.3139/146.110587
 - 39. https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/In-Tl.php
 - 40. Бабанлы М. Б., Юсибов Ю. А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических веществ. Баку, Элм, 2011. с. 145.
 - 41. Asadov M. M., Kuli-zade E. S. Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the Li₂O-Y₂O3-B₂O₃ system // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 842. P. 155632-32. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632
 - 42. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP, Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
 - 43. Pollak M. On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Philosophical Magazine. 1971. V. 23. No. 183. P. 519-542. https://doi:10.1080/14786437108216402
 - 44. Arshak K., Korostynska O. (Eds.) Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry. Boston. London. Artech House, Inc. 2006. 217 p. ISBN: 978-1-58053-340-9.

Modeling of Structural Properties and Transport Phenomena in Doped **Multicomponent 2D Semiconductors**

S. M. Asadov^{a,b,c,*}, S. N. Mustafaeva^d, A. N. Mammadov^{a,e}, V. F. Lukichev^{f,**}

^aNagivev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,

Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^bScientific Research Institute "Geotechnological Problems of Oil, Gas, and Chemistry,"

Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^cAzerbaijan State Oil and Industry University, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^dInstitute of Physics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

eAzerbaijan Technical University, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^fValiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: mirasadov@gmail.com

**e-mail: lukichev@ftian.ru

Using density functional theory (DFT), the electronic structure, lattice parameters, magnetic and thermodynamic properties of $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ with a monoclinic system were calculated. The influence of the degree of doping with chromium impurities on the properties of $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ supercells has been studied.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА **№** 6 2024 том 53

АСАДОВ и др.

Calculations were carried out using ab initio methods in the local electron density approximation (LDA) and in the generalized gradient approximation (GGA). Spin-orbit and Coulomb interactions were taken into account in DFT calculations. A change in the concentration of chromium impurity (x = 0.001-0.02) in TlInS₂ does not lead to a change in the equilibrium lattice parameters and the type of magnetic ordering in TlIn_{1-x}Cr_xS₂.

Phase equilibria and stability of binary and ternary compounds were studied by the thermodynamic method and the functional DFT GGA method in the Tl–In–S ternary system. The constructed isothermal section of the phase diagram at 298 K confirms the insignificant region of homogeneity, based on intermediate ternary compounds, of the Tl–In–S system. The formation energies of the compounds TlInS₂ and TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.001-0.02) were calculated by the DFT method and are thermodynamically consistent with each other. The energy of formation of the TlInS₂ compound, calculated by theoretical methods, is also consistent with experimental data.

This indicates the adequacy of the calculation models used. In order to determine stable doping conditions, we analyzed the thermodynamic properties of the phases of the Tl–In–S system, established stable states of multicomponent phases, stable equilibria between binary and ternary compounds of the TlIn_{1-x}Cr_xS₂ system. Polycrystals were synthesized and TlIn_{1-x}Cr_xS₂ single crystals with different chromium impurity concentrations (x = 0, 0.001 and 0.02) were grown from them. The crystal structure, thermodynamic, dielectric, electrical and dosimetric characteristics of TlIn_{1-x}Cr_xS₂ single crystals were studied. The calculated thermodynamic and physical properties of the TlIn_{1-x}Cr_xS₂ phases are compared with experimental data.

Keywords: multicomponent semiconductor, $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$, density functional theory, electronic properties, Cr doping, single crystals, transport phenomena, dielectric properties, alternating current, conductivity, X-ray dosimetry

REFERENCES

- Mustafaeva S.N., Aliev V.A., Asadov M.M. DC hopping conduction in TlGaS₂ and TlInS₂ single crystals // Physics of the Solid State. 1998. V. 40. No 4. P. 612–615.
- Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ramazanzade V.A. Dielectric properties and alternating current conductivity of TlInS₂ single crystals // Physics of the Solid State. 1996. V. 38. No 1. P. 14–18.
- Mustafaeva S.N., Asadov M.M. Effect of chemical composition of TlIn_{1-x}Er_xS₂ (0 ≤ x ≤ 0.01) crystals on their dielectric characteristics and the parameters of localized states // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. No 11. P. 1999–2004, https://doi.org/10.1134/S1063783419110246
- Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Huseynova S.S., Hasanov N.Z., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of TlInS₂:Sn single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 6. P. 617–627, https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299
- 5. *Mustafaeva S.N., Asadov S.M., Guseinova S.S.* Ab initio calculation of the structure and frequency dependences of dielectric properties of new semiconductors $TlIn_{1-x}Tm_xS_2$ (x = 0.001 and 0.005), Physics of the Solid State. 2024. V. 66. No 4. P. 524–531, https://doi.org/10.61011/FTT.2024.04.57789.8
- 6. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseinova S.S., Lukichev V.F. Simulation of Electronic Properties, Enthalpy of Formation, and Dielectric Characteristics of

Yb-Doped Single Crystal TlInS₂ // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98. No. 1. P. 1–8, https://doi.org/10.1134/S0036024424010023

- *Gasanly N.M.* Low temperature absorption edge and photoluminescence study in TlIn(Se_{1-x}S_x)₂ layered mixed crystals // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 530. P. 82–85, https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.042
- El-Nahass M.M., Ali H.A.M., Abu-Samaha F.S.H. Optical characteristics of Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS₂ single crystals // Physica B: Condensed Matter. 2013 V. 415. P. 57–61.
 - https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.036
- Delice S., Gasanly N.M. Defect characterization in neodymium doped thallium indium disulfide crystals by thermoluminescence measurements // Physica B: Condensed Matter. 2016. V. 499. P. 44–48, http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.006
- Seyidov M.Yu., Mikailzade F.A., Suleymanov R.A., Aliyeva V.B., Mammadov T.G., Sharifov G.M. Polarization switching in undoped and La-doped TIInS₂ ferroelectric-semiconductors // Physica B: Condensed Matter. 2017 V. 526. P. 45–53, https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.003
- Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Umarov S.Kh. Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a TIIn_{1-x}Cr_xS₂ crystal with x = 0.01 // Uzbek Journal of Physics. 2023. V. 23. No 4. P. 51–56, https//doi.org/10.52304/.v23i4.289
- Khallokov F.K., Imanova G.T., Umarov S.Kh., Tashmetov M.Yu., Gasanov N. Z., Esanov Z.U., Bekpulatov I.R. Influence of electron irradiation on the band gap and microhardness of TIInS₂, TIInSSe and TIIn_{0.99}Cr_{0.01}S₂

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 6 2024

2004. P. 1-5,

https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2363583

- 13. Okumus E., Tokdemir Ö.S, Chumakov Y.M. Identification of Mn dopant in the structure of TlInS₂ layered semiconductor // Materials Research Express. 2019. V. 6. No 5. P. 056110, https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab063e
- 14. Mikailov F.A., Rameev B.Z., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B. Electron paramagnetic resonance investigation of Fe³⁺ doped TIInS₂ single crystal // Solid State Communications. 2005. V. 35. No 1-2. P. 114-118, https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.043
- 15. Huang Z., Peng X., Yang H., He C., Xue L., Hao G., Zhang C., Liu W., Qi X., Zhong J. The structural, electronic and magnetic properties of bi-lavered MoS₂ with transition-metals doped in the interlayer // RSC Advances. 2013. V. 3. No 31. P. 12939-12943, https://doi.org/10.1039/C3RA41490F
- 16. Ali R., Hanif M., Shah S.A.B., Abbas S. Z., Karim M. R. A., Arshad M., Ahmad S.H.A. Effect of chromium-doping on structure and opto-electronics properties of nanostructured indium tin oxide thin films // Applied Physics A. 2022. V. 128. No 508. P. 1-6, https://doi.org/10.1007/s00339-022-05639-1
- 17. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab Initio calculations of the electronic properties and the transport phenomena in graphene materials // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. No 11. P. 2224–2231, https://doi.org/10.1134/S1063783420110037
- 18. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F., Tagiev D.B. Ab Initio modeling of the effect of the position and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // Physics of the Solid State. 2021. V. 63. No 5. P. 797-806,

https://doi.org/10.1134/S1063783421050036.

- 19. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Simulation of supercell defect structure and transfer phenomena in TlInTe2 // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No 1. P. 21-31, https://doi.org/10.1134/S1063739722700196
- 20. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Simulation of the adsorption and diffusion of lithium atoms on defective graphene for a Li-ion battery // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No 3. P. 167-185, https://doi.org/10.1134/S1063739723700336
- 21. Asadov M.M., Mammadova S.O., Mustafaeva S.N., Huseynova S.S., Lukichev V.F. Modeling of the electronic properties of M-doped supercells Li₄Ti₅O₁₂-M (M = Zr, Nb) with a monoclinic structure for lithiumlon batteries // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No 1. P. 1–13,

https://doi.org/10.1134/S1063739723600127

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА 2024 том 53 Nº 6

single crystals // Materials Research Innovations. 22. Asadov M.M., Huseinova S.S., Mustafaeva S.N., Mammadova S.O., Lukichev V.F. Simulation of the physicalchemical and electronic properties of lithium-containing 4H-SiC and binary phases of the Si-C-Li system // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No 1. P. 14-34,

https://doi.org/10.1134/S1063739723600097

- 23. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T. X-ray dosimetric characteristics of AgGaS₂ single crystals grown by chemical vapor transport // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No 5. P. 457-461, https://doi.org/10.1134/S0020168517050028
- 24. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T., Kelbaliev K.I. Dependence of the X-ray dosimetric parameters of $AgGaS_{2x}Se_{2-2x}$ single crystals on their composition // Technical Physics. 2018. V. 63. No 4. P. 546-550. https://doi.org/10.1134/S1063784218040047
- 25. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T., Kelbaliev K.I., Lukichev V.F. Dependence of the X-ray Sensitivity of AgGaS₂ Single Crystals on Faces (001) and (100) on Dose and Hardness of Radiation // Russian Microelectronics. 2022. V. 51. No 3. P. 117-125, https://doi.org/10.1134/S1063739722030027
- 26. Vuckovic S., Song S., Kozlowski J., Sim E., Burke K. Density functional analysis: The theory of densitycorrected DFT // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. V. 15. P. 1-30, https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00826.
- 27. Holzer C., Franzke Y.J., Pausch A. Current density functional framework for spin-orbit coupling // The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 157. P. 204102-16,

https://doi.org/10.1063/5.0122394

28. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in $Zn_{1-x}Cu_xO$ with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 5. P. 528-539.

https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.270

- 29. Babuka T., Gomonnaic O.O., Glukhova K.E., Kharkhalisa L.Yu., Sznajdere M., Zahn D.R.T. Electronic and Optical Properties of the TlInS₂ Crystal: Theoretical and Experimental Studies // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. No 4. P. 640-644, https://doi.org/ 10.12693/APhysPolA.136.640
- 30. Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V. F. Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the Ti₃Sb compound doped with lithium // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 11. P. 1594-1609, https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395
- 31. Alekperov O.Z., Ibragimov G.B., Axundov I.A. Growth of orthorhombic and tetragonal modifications of TlInS₂ from its monoclinic phase // Physica Status Solidi C. 2009. V. 6. No 5. P. 981-984, https://doi.org/10.1002/pssc.200881191

- Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, NPL, Teddington. John Wiley and Sons, Incorporated, 1974, ISBN: 9780470606551.
- Vasiliev V.P., Minaev V.S. TI-S phase diagram, structure and thermodynamic Properties // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. No 6. P. 1299–1305.
- Vasiliev V.P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II–VI and III–VI Phases // Inorganic Materials. 2007. V. 43. No 2. P. 115–124, https://doi.org/10.1134/S0020168507020045
- 35. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv. pl?show=welcome.html/welcome.html
- Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. (6nd edn). Pergamon Press, 1993: ISBN 9780080418896
- Okamoto, H. In-S (Indium-Sulfur). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2013. V. 34. P. 149–150, https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7

- Waldner P., Sitte W. Thermodynamic modeling of the Cr–S system // International Journal of Materials Research. 2011. V. 102. No 10. P. 1216–1225, https://doi:10.3139/146.110587
- 39. https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/In-Tl.php
- 40. *Babanly M.B., Yusibov Yu.A.* Electrochemical methods in thermodynamics of inorganic substances. (1st edn). Baku, Elm, 2011, ISBN: 9789952453171
- Asadov M.M., Kuli-zade E.S. Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the Li₂O-Y₂O3-B₂O₃ system // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 842. P. 155632–32, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632
- 42. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. (2nd edn). OUP, Oxford, 2012, ISBN: 9780199645336
- Pollak M. On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Philosophical Magazine. 1971. V. 23. No 183. P. 519–542, https://doi:10.1080/14786437108216402
- 44. *Arshak K., Korostynska O.* (Eds.) Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry. (1st edn). Boston. London. Artech House, Inc. 2006, ISBN: 9781580533409.